

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Studio dell'ossidazione selettiva della 5-
idrossimetilfurfurale con catalizzatori Pt-Sn
ottenuti da cluster carbonilici.**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Alba Storione

RELATORE

Prof.ssa Stefania Albonetti

CORRELATORI

Dott. Iacopo Ciabatti

Danilo Bonincontro

Sessione II

Anno Accademico 2016-2017

Parole Chiave

Sintesi di nanoparticelle

Cluster carbonilici Pt-Sn

Ossidazione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale

Valorizzazione delle biomasse

Sintesi dell'acido 2,5-furandicarbossilico

SOMMARIO

SCOPO DELLA TESI	1
CAPITOLO 1	4
VALORIZZAZIONE DELLE BIOMASSE	4
1.1 INTRODUZIONE	4
1.2 CONCETTO DI BIOMASSA E DI BIORAFFINERIA.....	5
1.3 CONVERSIONE DELLE BIOMASSE.....	7
1.4 SOSTANZE DERIVATE DA BIOMASSE.....	8
1.4.1 Polisaccaridi.....	8
1.4.2 La lignina	11
1.4.3 Oli vegetali.....	12
1.4.4 Zuccheri.....	13
1.4.5 Terpeni.....	13
1.4.6 Acidi policarbossilici.....	14
1.4.7 Glicerolo.....	14
1.4.8 Furani.....	15
1.5 IDROSSIMETIL FURFURALE (HMF).....	16
1.5.1 Sintesi	16
1.5.2 Applicazioni dell'HMF	18
1.5.3 Ossidazione di HMF a FDCA.....	22
CAPITOLO 2	26
CATALIZZATORI SUPPORTATI A BASE DI METALLI	26
2.1 INTRODUZIONE	26
2.2 CATALIZZATORI BIMETALLICI.....	26
2.3 CATALIZZATORI A BASE DI PLATINO	28
2.4 SISTEMI IN LEGA	30
2.4.1 Catalizzatori a base di Pt drogati con Sn	31
2.5 PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI SUPPORTATI DA CLUSTER CARBONILICI	34
CAPITOLO 3	38
PARTE SPERIMENTALE	38
3.1 INTRODUZIONE	38
3.2 MATERIE PRIME UTILIZZATE	38
3.3 SINTESI DEI CLUSTER CARBONILICI.....	39
3.4 PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI SUPPORTATI	41

3.5 CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	44
3.5.1 Area superficiale	44
3.5.2 TEM (Transmission Electron Microscopy)	44
3.5.3 TPR (temperature programmed reduction)	45
3.5.4 XRD (X-Ray Diffraction)	46
3.6 TEST CATALITICI	47
3.6.1 Analisi della miscela di reazione	49
CAPITOLO 4.....	52
RISULTATI E DISCUSSIONE	52
4.1 INTRODUZIONE	52
4.2 PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI SUPPORTATI	53
4.2.1 Caratterizzazione spettroscopica dei cluster carbonilici supportati su TiO_2	55
4.2.2 Misure di area superficiale	63
4.2.3 Analisi mediante microscopio elettronico in trasmissione (TEM)	64
4.2.4 Analisi TPR	74
4.2.5 Analisi XRD	77
4.3 PROVE CATALITICHE	79
4.3.1 Introduzione	79
4.3.2 Ottimizzazione delle condizioni di reazione	79
4.3.3 Studio dell'influenza del trattamento termico	82
4.3.4 Studio sull'influenza del PH dell'ambiente di reazione	88
4.3.5 Influenza del fosforo nel sistema	92
4.3.6 Influenza della composizione delle particelle sull'attività catalitica	94
4.3.7 Caratterizzazione dei catalizzatori scaricati	96
4.3.8 Studio sulla stabilità del catalizzatore	97
CONCLUSIONI.....	100

SCOPO DELLA TESI

Nell'ultimo decennio il grande tema, che coinvolge ed accomuna tutto il mondo scientifico, è senza dubbio quello dello sviluppo sostenibile. La chimica sostenibile ha come obiettivo la minimizzazione dell'impatto ambientale dei processi, riducendo la produzione di rifiuti, evitando l'utilizzo di sostanze pericolose e soprattutto utilizzando fonti rinnovabili¹.

A questo proposito un report di 26 esperti ha predetto che nel 2030 circa il 20% dell'energia e il 25% dei prodotti chimici sarà prodotto a partire da biomasse per via dei vantaggi legati al loro utilizzo².

Le biomasse oltre a rappresentare una risorsa rinnovabile ed inesauribile nel tempo, generano minori emissioni di gas serra rispetto ai combustibili fossili, poiché la CO₂ rilasciata nei processi di utilizzo viene bilanciata da quella consumata nel processo di crescita delle biomasse stesse³.

Nella filiera di valorizzazione delle biomasse, un ruolo chiave è rivestito dalle cosiddette molecole piattaforma, le quali, ottenute dalla materia prima di origine biologica, possono essere trasformate, a loro volta, in prodotti chimici ed energia⁴.

In quest'ottica, l'idrossimetilfurfurale (HMF), molecola piattaforma ottenuta per disidratazione degli esosi contenuti nei materiali lignocellulosici, è stata oggetto di numerosi studi per via dell'elevato numero di prodotti chimici che è possibile ottenere a partire da essa. Particolare interesse è stato dedicato all'ossidazione dell'HMF ad acido furan dicarbossilico (FDCA), il quale è stato indicato come potenziale sostituto dell'acido tereftalico per la produzione di bio-poliesteri^{5,6}.

Negli ultimi anni, la reazione di ossidazione di HMF a FDCA è stata condotta in processi batch, spesso utilizzando catalizzatori bimetallici contenenti Au^{7,9}, Pd^{8,9} e Cu⁹, in presenza di basi inorganiche.

Tuttavia, mentre molto è già noto sul comportamento catalitico di questi sistemi, è ancora poco nota la reattività di catalizzatori a base di Pt e Pt-Sn per questa reazione.

Poiché i catalizzatori bimetallici Pt-Sn hanno già dimostrato buone prestazioni catalitiche nel campo delle reazioni di idrogenazione, del reforming di idrocarburi, dell'ossidazione del CO e delle deidrogenazioni¹⁰, in questo lavoro si è deciso di indagare il loro potenziale anche nell'ambito delle reazioni di ossidazione.

Inoltre, poiché il comportamento di un catalizzatore multimetallico supportato è strettamente influenzato dalle dimensioni delle particelle metalliche e dalla loro reciproca interazione, si è voluto mettere a punto un metodo sintetico per la preparazione di sistemi nanoparticellari di dimensione e composizione controllata.

Il metodo scelto per la preparazione di catalizzatori Pt e Pt-Sn sfrutta cluster carbonilici bimetallici come precursori di nanoparticelle disperse su ossido di titanio.

I vantaggi legati all'utilizzo di questa preparazione risiedono nella possibilità di garantire un intimo contatto fra i metalli, valutare le fasi presenti, e più in generale di avere uno stretto controllo di tutti i parametri che maggiormente influenzano le prestazioni di un catalizzatore.

Tuttavia, trattandosi di una sintesi inorganica fine e difficilmente scalabile a livello industriale, questo lavoro si pone come obiettivo principale quello di sfruttare questi sistemi come modello per lo studio della reazione di ossidazione di HMF a FDCA, confrontando i risultati con quelli ottenuti da sistemi sintetizzati per impregnazione dei sali metallici precursori, così da poterli migliorare grazie alle informazioni ottenute utilizzando sistemi più sofisticati.

Lo studio di tesi si è dunque concentrato:

- sulla decomposizione controllata dei cluster carbonilici precursori, utilizzando come tecnica di caratterizzazione spettroscopia IR
- sull'effetto del rapporto Pt/Sn, in termini di attività, selettività, resistenza alla disattivazione e stabilità catalitica
- sulla valutazione del tipo di interazione e identificazione delle fasi presenti, utilizzando come tecniche di caratterizzazione XRD, TEM, H₂-TPR.

- 1 F.F. Wagner and F.S. Kirk-Othmer, *Enc. Chem. Tech.*, 2000, 3, 492.
- 2 The Roadmap for Biomass Technologies in the U.S., Biomass R&D Technical Advisory Committee, US Department of Energy, Accession No ADA 436527, 2002.
- 3 M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Green Chem.*, 2011, 13, 520.
- 4 S. Zinoviev, F. Muller-Langer, P. Das, N. Bertero, P. Fomasiero, M. Kaltschmitt, G. Centi and S. Miertus, *ChemSusChem*, 2010, 3, 1106.
- 5 T. Werpy and G. Petersen, *Energy Efficiency and Renewable Energy*, 2004, 1, 76.
- 6 D.M. Roberge, D. Buhl, J.P.M. Niederer and W.F. Holderich, *Appl. Catal. A: General*, 2001, 215, 111.
- 7 O. Casanova, S. Iborra and A. Corma, *J. Catal.*, 2009, 265, 109.
- 8 A. Lolli, “Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l’ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale”, Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale, A.A. 2010-2011, Università degli studi di Bologna.
- 9 L. Utili, “Ossidazione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale con sistemi Pd/Au supportati su TiO₂”, Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale, A.A. 2012-2013, Università degli studi di Bologna.
- 10 X. Wang, L. Altmann, J. Stöver, V. Zielasek, M. Bäumer, K. Al-Shamery, H. Borchert, J. Parisi, and J. Kolny-Olesiak, *Chemistry of materials*, 2013, 25, 1400.

CAPITOLO 1

Valorizzazione delle biomasse

1.1 Introduzione

Nel corso del XX secolo il consumo di petrolio ha subito un aumento legato principalmente allo sviluppo del settore automobilistico e dei trasporti.

Attualmente i combustibili fossili come carbone, oli e gas naturale soddisfano il 75% del consumo energetico¹. Tuttavia l'aumento di domanda di combustibili di origine fossile giunge in un momento in cui le materie prime non rinnovabili stanno terminando e numerosi studi dichiarano che le risorse ancora disponibili potranno coprire il fabbisogno energetico e chimico per non oltre 40 anni².

A questo proposito un report di 26 esperti ha predetto che nel 2030 circa il 20% dell'energia ed il 25% dei prodotti chimici sarà prodotto a partire da biomasse³.

Dunque le biomasse, che fino a poco tempo fa rappresentavano scarti da smaltire, a cui associare maggiori costi di processo, adesso vengono considerate una fonte alternativa al petrolio a minor impatto ambientale.

Un enorme vantaggio legato al loro utilizzo è rappresentato dal “riciclo” della CO₂ rilasciata durante la conversione di energia, difatti questa molecola è coinvolta nel processo di crescita delle biomasse. Dunque oltre ad evitare l'uso di combustibili fossili, le coltivazioni fissano la CO₂, contribuendo a diminuire la concentrazione dei gas ad effetto serra nell'atmosfera. Costituiscono pertanto una risorsa rinnovabile e inesauribile nel tempo, purché siano impiegate ad un ritmo non superiore alle capacità di rinnovamento biologico.

Fra le risorse disponibili, la lignocellulosa è di gran lunga la più abbondante, per questo fra gli obiettivi principali vi è la sua conversione in prodotti chimici di utilizzo. Ideale sarebbe convertire la lignocellulosa direttamente nelle molecole piattaforma. Le molecole piattaforma sono molecole ottenibili in alte rese da biomassa e sono parzialmente già funzionalizzate. Grazie alla versatilità dei gruppi funzionali che possono presentare si prestano a molteplici utilizzi successivi per ottenere prodotti chimici ad alto valore aggiunto per l'industria. La sfida è trovare nuovi step sintetici brevi ed economici.

Si riporta di seguito uno schema di 12 gruppi di molecole ottenute da biomasse (schema 1-1).

Acidi succinico, fumarico e malico
 Acido 2,5-furandicarbossilico
 Acido 3-idrossipropionico
 Acido aspartico
 Acido glucarico
 Acido glutammico
 Acido itaconico
 Acido levulinico
 3-idrossi butirrolattone
 Glicerolo
 Sorbitolo
 Xilitolo, Arabinitolo

Schema 1-1 Dodici prodotti chimici ad alto valore aggiunto derivati dai carboidrati.

1.2 Concetto di biomassa e di bioraffineria

Secondo la Direttiva Europea 2009/28/CE per biomassa si intende “la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall’agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l’acquacoltura, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”.⁴

Le materie prime rinnovabili hanno il vantaggio di rigenerarsi in un arco temporale relativamente breve (max 1-2 anni) e di essere largamente disponibili.

Ad esempio sono biomasse i rifiuti contenenti legno, prodotti del settore agricolo, prodotti ad alto contenuto di olii e prodotti erbosi, che rientrano nella categoria delle fonti di seconda generazione, ovvero non in competizione con il settore dell’alimentazione⁵.

Quest’ ultimo punto è di fondamentale importanza ed è anche per questo motivo che fra le biomasse più utilizzate si colloca la lignocellulosa.

Tuttavia per poter essere sfruttata la lignocellulosa deve essere frazionata per ottenere i componenti principali, lignina, emicellulosa e cellulosa. Ognuna delle sue componenti presenta una struttura che idrolizzata porta a monomeri da cui è possibile ottenere molecole piattaforma.

I sistemi in cui si realizzano questi nuovi processi produttivi sono le bioraffinerie, che integrano i processi di conversione della biomassa di natura chimica, fisica o microbiologica, agli impianti necessari per produrre combustibili, energia e prodotti chimici (figura 1-1).¹

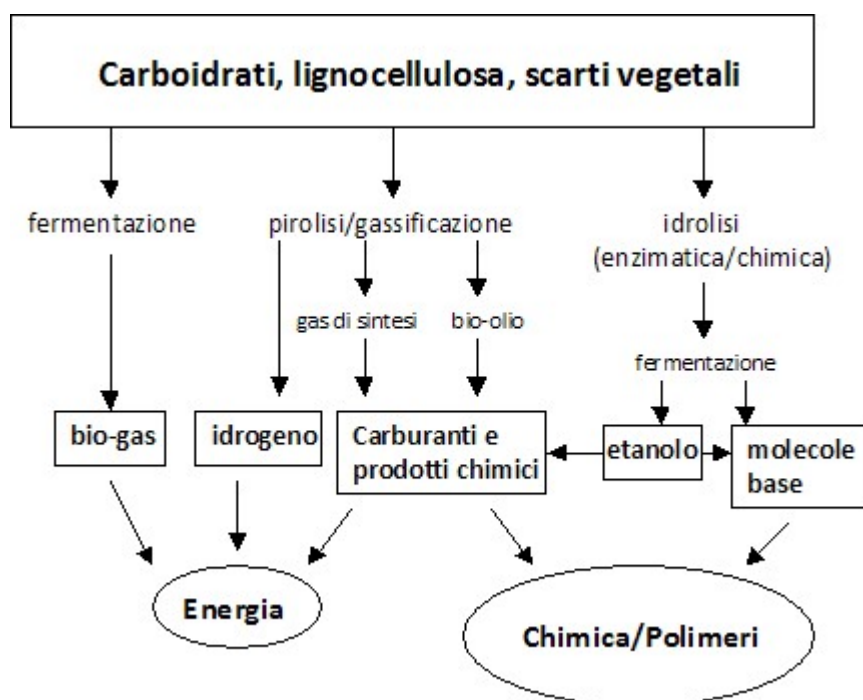


Figura 1-1: Schema dei processi di lavorazione delle biomasse in una bioraffineria.

Senza questa logica di processo integrato «a cascata» la produzione di biocarburanti rappresenta uno spreco economico ed energetico.

La produzione annuale al momento è di circa 50 miliardi di tonnellate, quantità sufficiente a coprire la necessità chimica ma non quella energetica. Tuttavia è proprio la produzione di energia a dipendere maggiormente dalle fonti fossili, difatti circa il 90% di petrolio e carbone vengono utilizzati a scopi energetici.⁶

Un vettore importante di sviluppo della chimica verde in molti casi è proprio la produzione di energia, in particolare di biocarburanti. L'Europa ha scommesso sul

biodiesel, Stati Uniti e Brasile sul bioetanolo in sostituzione della benzina. L'Italia, terzo consumatore europeo di biocarburanti dopo Germania e Francia, ha sviluppato una delle maggiori capacità produttive del Continente, circa 2,5 milioni di tonnellate annue, ma la maggior parte degli impianti esistenti stenta a trasformarsi in vere bioraffinerie.

I problemi che deve affrontare la bioraffineria riguardano principalmente la natura delle biomasse stesse, difatti a differenze delle fonti fossili non hanno una composizione definita bensì risulta variabile a seconda del luogo di provenienza e della stagione⁷. Le biomasse sono quasi tutte stagionali e non se ne ha un flusso costante e questo comporta, in sede di lavorazione della biomassa, dover ricorrere a trattamenti diversificati che impediscono la creazione di un'unica filiera ed amplifica i problemi di raffinaria in quanto risulta difficile sostenere gli elevati costi dei processi di separazione e purificazione.

L'obiettivo è minimizzare i costi legati al frazionamento e alla purificazione della biomassa e di implementare processi sempre più sostenibili anche a livello economico.

1.3 Conversione delle biomasse

Il frazionamento della biomassa può essere effettuato in diversi modi, tramite un approccio termochimico convenzionale di pirolisi e gassificazione, o passando attraverso molecole piattaforma tramite processi fermentativi o chimici⁸.

Il metodo termochimico si basa sulla destrutturazione della biomassa in molecole più piccole poi trasformate in prodotti chimici ed ha il vantaggio di poter virtualmente trattare ogni tipo di biomassa, a differenza dell'approccio enzimatico che necessita della scomposizione della biomassa nei suoi componenti.

La pirolisi, trattamento termico in assenza di ossigeno, porta all'ottenimento di olii e char, un residuo ad elevato rapporto carbonio/idrogeno.

Il bioolio contiene diverse molecole più o meno ossigenate, dunque per semplificare i processi di separazione a valle si riduce il numero di molecole differenti per deossigenazione catalitica con idrogeno.

Una variante è rappresentata dalla pirolisi fast, tipo di pirolisi realizzata con tempi di contatto molto bassi per evitare la degradazione a coke, che permette di ottenere bio-olio e una minore quantità di char.

Il bio-olio può essere sottoposto a gassificazione, trattamento termico in presenza di una quantità di ossigeno in difetto stechiometrico rispetto alla biomassa, che porta ad ottenere syngas da cui si possono ottenere idrocarburi.

Un approccio differente riguarda il passaggio attraverso molecole piattaforma mediante pretrattamenti acidi, steam explosion, ammonia fiber explosion (AFEX), idrolisi enzimatica. In questo caso, a differenza del metodo termochimico, è richiesto un pretrattamento della biomassa⁸.

Ad esempio partendo da lignocellulosa per ottenere molecole piattaforma è necessario disgregare l'involucro di lignina per esporre al successivo trattamento di idrolisi la componente da depolimerizzare per ottenere il monomero precursore della molecola piattaforma.

L'economia del processo migliorerebbe enormemente se si riuscissero ad ottenere questi prodotti per reazioni in singolo stadio di materie prime come amido, cellulosa e trigliceridi.

1.4 Sostanze derivate da biomasse

La bioconversione di fonti rinnovabili, porta alla formazione di diverse sostanze che possono essere convertite per produrre i building blocks d'interesse per l'industria chimica. Si raggruppano le suddette sostanze nelle seguenti famiglie: polisaccaridi, lignina, oli vegetali, zuccheri, terpeni, acidi policarbossilici, glicerolo e furani.

1.4.1 Polisaccaridi

I polisaccaridi costituiscono una classe di composti chimici organici, altamente presenti in natura in quanto formati dall'acqua e dalla CO₂ nell'atmosfera mediante il processo di fotosintesi. Dunque contrariamente a quanto accade per i combustibili fossili, questi biopolimeri hanno carattere ubiquitario.

Fanno parte della classe dei polisaccaridi i biopolimeri come la cellulosa, l'emicellulosa e l'amido.

In particolare la cellulosa è un componente fondamentale della parete cellulare delle cellule eucariotiche delle piante ed è costituita da una catena polimerica non ramificata in cui l'unità monomerica ripetente è il glucosio ed il legame glicosidico è di tipo β (1-4). E inoltre da sottolineare che i due gruppi terminali di questo polimero non sono chimicamente equivalenti, infatti uno porta il normale gruppo C^4 -OH (estremità non riducente) e l'altro porta il C^1 -OH in equilibrio con la funzione aldeidica corrispondente (estremità riducente)⁹.

Questa struttura giustifica le proprietà della cellulosa, come il suo carattere altamente idrofilo, la sua elevata energia superficiale, la biodegradabilità, la scarsa resistenza alla temperatura e l'elevata reattività associata alla presenza di tre gruppi ossidrilici in ciascuna unità glicosidica.

Le catene sono disposte parallelamente e sono legate tramite legami a idrogeno costituendo delle fibrille aventi struttura ordinata (figura 1-2).

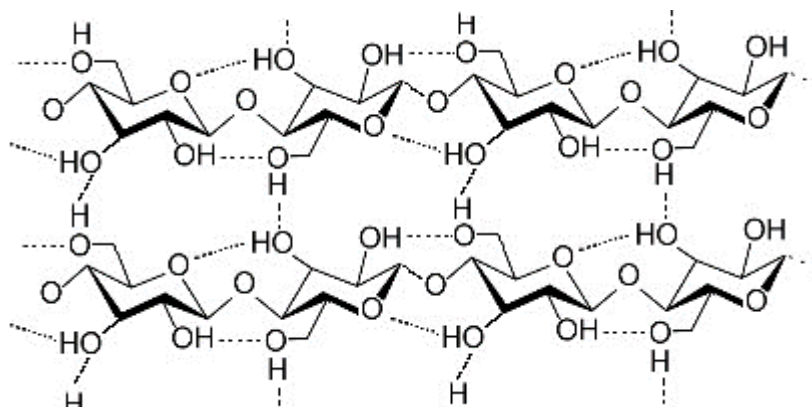


Figura 1-2: formazione di ponti a idrogeno fra le catene di cellulosa

L'elevata energia di coesione garantita dai legami idrogeno fa sì che la cellulosa non passi allo stato liquido, dato che il suo punto di fusione si trova al di sopra del punto di degradazione.

Così come la cellulosa anche l'amido è formato da unità glicosidiche ma le sue catene non sono lineari come quelle della cellulosa (figura 1-3)

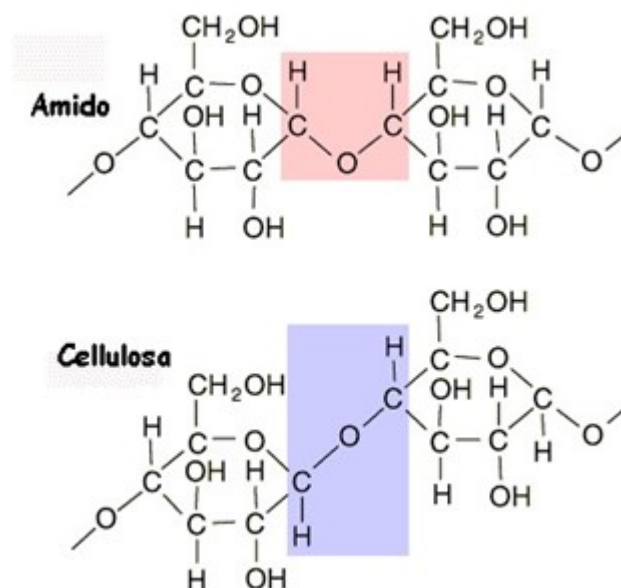


Figura 1-3: Struttura di amido e cellulosa

La particolare struttura dell'amido gli permette di essere molto più biodegradabile e digeribile dagli essere umani.

L'amido è un materiale che è già stato utilizzato in oltre 100 diverse applicazioni tra le quali la produzione di polimeri da acido Polilattico, i poliuretani e le resine ottenute a partire dal sorbitolo e i poliesteri Mater-BI¹⁰.

L'emicellulosa è invece un polimero di esosi (glucosio, mannosio, galattosio etc.) e pentosi, di cui il più importante è lo xilosio.

L'emicellulosa presenta un impaccamento meno forte della cellulosa in quanto in questo polimero sono presenti molecole di diversa natura che lo rendono disomogeneo e meno ordinato, tuttavia più facilmente idrolizzabile in sede di trattamento.

I polisaccaridi complessi che costituiscono l'emicellulosa si collocano in associazione con la cellulosa nella parete cellulare¹¹. In particolare nella pianta si trovano attorno alle fibre di cellulosa per conferire elasticità e flessibilità alla struttura fibrosa, assieme alla lignina.

L'interesse verso questa classe di composti risiede nella possibilità della loro bioconversione in prodotti della chimica fine e di base. In particolare è possibile lavorare sui monosaccaridi (esosi e pentosi) per ottenere delle importanti molecole piattaforma.

La disidratazione degli zuccheri a cinque e sei atomi di carbonio in mezzo acido porta alla formazione di tre importanti molecole base: il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ottenuto dalla disidratazione degli esosi, il furfurale (2-furancarbossialdeide) ottenuto dalla disidratazione dei pentosi e l'acido levulinico che deriva dall'idratazione dell'HMF.

1.4.2 La lignina

La lignina è uno dei costituenti principali dei vegetali in quanto ne rappresenta il 15-35% della massa, in dipendenza della specie¹². In particolare si trova tra le pareti cellulari delle fibre ed esplica la funzione di legante impartendo durezza e rigidità alla pianta.

Dopo la cellulosa rappresenta il secondo polimero naturale per abbondanza nella biosfera e presenta diversi vantaggi che la rendono una buona candidata come materia prima per l'industria, come la sua disponibilità in larghi volumi e la versatilità offerta dalla sua complessa struttura (figura 1-4)

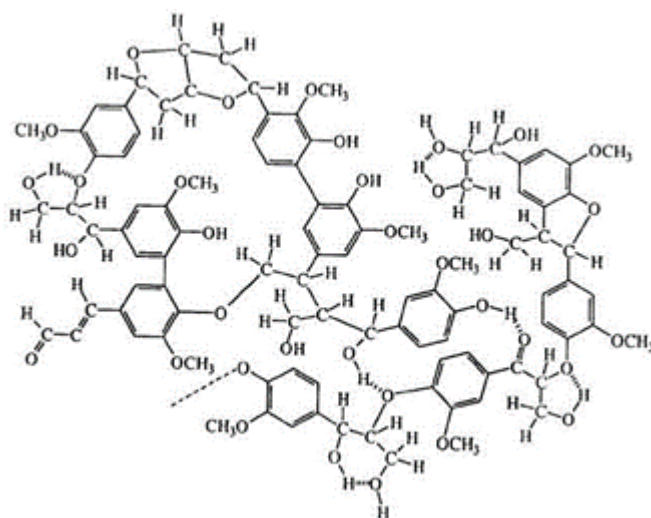


Figura 1-4: Struttura della lignina

Dal punto di vista chimico, la lignina è un biopolimero irregolare caratterizzato da unità ripetitive fenilpropaniche tra loro interconnesse tramite una rete di legami eterei, esteri e carbonio-carbonio¹³. La grande abbondanza di gruppi funzionali offre svariate possibilità di reazione, suggerendo che la lignina si presti ad essere modificata chimicamente per ottenere prodotti ad alto valore aggiunto.

La struttura è inoltre caratterizzata dalla presenza di numerosi gruppi aromatici che rendono la lignina un composto ad alto contenuto energetico utilizzabile nella produzione di fuels, e più in generale come fonte rinnovabile di aromatici.

La disponibilità di lignina è legata all'industria della carta, che, ogni anno, ne scarta 50 milioni di tonnellate in tutto il mondo. Questo quantitativo è comparabile ai volumi di produzione dei grandi intermedi dell'industria chimica quali, ad esempio, il metanolo, la cui domanda ammontava nel 2013 a circa 65 milioni di tonnellate. Solo una bassissima percentuale della lignina disponibile -il 2% nel 2010- viene utilizzata per formulare adesivi o come antiossidante in gomme e plastica¹⁴.

1.4.3 Oli vegetali

Gli oli vegetali sono ottenuti dalla spremitura meccanica di piante oleaginose, quali la colza ed il girasole ed oltre ad avere numerosi impieghi in campo alimentare ed industriale costituiscono una valida risorsa rinnovabile per la produzione di energia o come biocarburanti.

La struttura di questi prodotti naturali è essenzialmente quella dei trigliceridi, caratterizzata da catene alifatiche di acidi grassi, che possono diversificarsi nel numero di atomi di carbonio e delle insaturazioni e presentare talvolta funzioni OH o epossidiche.

Il grado di insaturazione è uno dei parametri più importanti in quanto va ad influenzare la siccatività dell'olio. La siccatività è la capacità degli oli di formare a contatto con l'aria, nel tempo, delle pellicole solide. Si tratta di una ossidazione, precisamente di una polimerizzazione ossidativa che forma un reticolo tridimensionale tra le diverse catene di trigliceride, provocando la solidificazione del materiale. Grazie a questa proprietà gli oli ad alto contenuto di insaturazioni sono in grado di formare rivestimenti e trovano largo impiego nella produzione di vernici e inchiostri.

Attualmente solo il 20% della produzione mondiale di oli è dedicata ad applicazioni industriali mentre il restante è utilizzato nel settore alimentare¹⁵.

1.4.4 Zuccheri

I carboidrati rappresentano una delle più importanti fonti rinnovabili utilizzate nella preparazione di polimeri, in particolare in campo medico grazie alla loro biodegradabilità e biocompatibilità. Infatti data la natura diolica di questi composti possono essere utilizzati direttamente per la preparazione di poliesteri, poliuretani, policarbonati e polieteri e, dopo adeguate modifiche, poliammidi e poliimidi¹⁵.

1.4.5 Terpeni

I terpeni vengono prodotti da molte piante, soprattutto conifere, e sono i componenti principali delle resine e degli oli essenziali delle piante, miscele di sostanze che conferiscono ad ogni fiore o pianta un caratteristico odore o aroma.

Molti aromi usati nei cibi o nei profumi sono derivati da terpeni o terpenoidi naturali.

Dal punto di vista chimico i terpeni sono molecole costituiti da multipli dell'unità isoprenica e sono classificati in base al numero di unità ripetente di isoprene nel composto¹⁶.

Sono terpeni il mentolo e il limonene (figura 1-5)

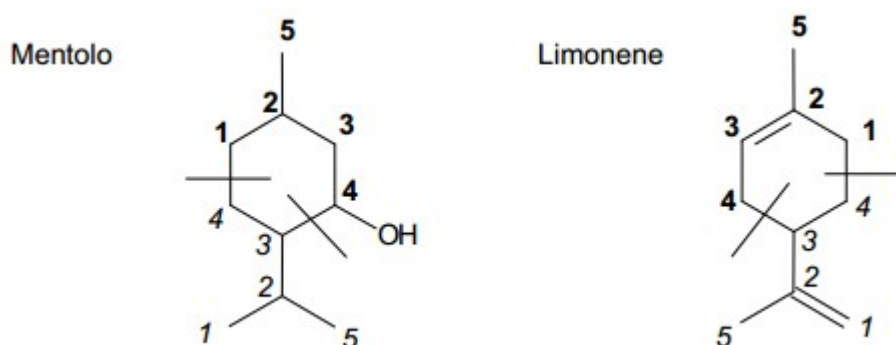


Figura 1-5: Terpeni ciclici a due unità isopreniche

Il processo che dalla resina di pini e conifere porta ai terpeni è una distillazione in corrente di vapore, dove la frazione volatile, turpentine, contiene la miscela di terpeni, mentre il residuo condensato, conosciuto come colofonia, è fonte di acidi resinici.

Solo alcuni dei terpeni si isolano facilmente dai vapori di turpentine e i loro monomeri polimerizzano per via cationica a dare materiali che trovano impiego principalmente come adesivi¹⁵.

Mentre il residuo della distillazione, dopo opportune modifiche, viene impiegato nella fabbricazione di vernici, adesivi, inchiostri e rivestimenti.

1.4.6 Acidi policarbossilici

Fra i più importanti acidi policarbossilici vanno ricordati l'acido citrico, tartarico e succinico per il largo impiego nella sintesi di poliesteri e poliammidi¹⁷.

Negli ultimi anni l'acido citrico è stato anche impiegato per la sintesi di poliesteri biodegradabili sfruttati nel campo dell'ingegneria tissutale e l'acido succinico per la produzione del polibutylene succinato(PBS) e dei suoi copolimeri.

1.4.7 Glicerolo

Il glicerolo è una sostanza molto diffusa in natura, negli oli e nei grassi animali e vegetali, sotto forma di gliceridi, dai quali si ottiene per saponificazione.

Attualmente questa risorsa risulta ancora più disponibile in quanto coinvolta nella sintesi del biodiesel, dove ne rappresenta il coprodotto.

Grazie alla crescente espansione di questo biocarburante alternativo al gasolio, negli ultimi anni si è registrato uno spettacolare aumento di glicerolo, con una produzione annuale stimata intorno ai 2 Mt ed un corrispondente calo nel prezzo di 0,6 euro per kg¹⁵.

Gli impieghi del glicerolo in ambito farmaceutico e cosmetico sono già da tempo consolidati così come anche il suo utilizzo nella sintesi di polioli, poliuretani e poliesteri, dunque attualmente l'interesse si sta spostando verso una maggiore valorizzazione di questo coprodotto per ottenere analoghi del petrolio da rinnovabile. Uno degli obiettivi centrali è sostituire il glicerolo al propilene.

Un primo passo verso questa direzione è già stato fatto dalla Solvay nel processo noto come Epicerol in cui si ottiene epicloridrina usando quantità stechiometriche di HCl in catalisi basica.

1.4.8 Furani

All'interno della vasta gamma di monomeri e polimeri ottenibili da fonti rinnovabili, i derivati del furano occupano un ruolo centrale.

Questa rilevanza è giustificata dalla loro struttura che consente di simulare l'approccio utilizzato nella chimica del petrolio, già nota e ampiamente studiata in quanto meno recente del rinnovabile.

Difatti la similitudine chimica della struttura furanica con quella benzenica permette di pianificare in modo strategico la sintesi di materiali analoghi a quelli ottenuti da petrolio, carbone e gas naturale.

La chimica del furano e derivati si inserisce in un contesto qualitativamente diverso rispetto alle classi di composti visti precedentemente (zuccheri, terpeni e oli vegetali), poiché per quanto interessanti e promettenti, gli approcci utilizzati nella polimerizzazione di terpeni o anche nella modifica chimica di polisaccaridi, sono intrinsecamente limitati dalla struttura chimica dei loro monomeri.

Tuttavia bisogna tenere conto che l'anello furanico all'interno di una struttura polimerica può far insorgere problemi legati alla minore stabilità dell'eterociclo furanico rispetto alle controparti alifatiche e aromatiche.

Uno dei capostipiti di questa famiglia è il furfurale ottenuto per depolimerizzazione idrolitica acido catalizzata dei pentosi, zuccheri che si trovano facilmente dai residui della lavorazione del legno e dagli scarti prodotti in agricoltura.

La maggior parte della furfurale viene convertita nel corrispondente alcool furfurilico per il suo largo impiego come precursore per la sintesi di resine con numerose applicazioni.

Un altro composto all'interno di questa famiglia che ha attirato grande attenzione è l'idrossimetil furfurale (HMF), ottenuta da un procedimento simile a quello appena descritto per il furfurale. In questo caso il materiale di partenza è uno zucchero C6, trovato per lo più nella frazione cellulosica degli scarti del legno.

Tuttavia la sintesi dell'HMF presenta problemi legati al suo recupero con conseguenze sulla sua produzione a livello industriale, nonostante il carattere ubiquitario del suo precursore naturale.

1.5 Idrossimetil furfurale (HMF)

L'HMF è un importante composto derivato dalle biomasse perché è un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di prodotti chimici e combustibili alternativi, tra cui l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) che è stato identificato tra i dodici composti chimici più importanti degli ultimi anni.

1.5.1 Sintesi

L'HMF è sintetizzato principalmente attraverso la disidratazione dei monosaccaridi attraverso la perdita di tre molecole di acqua. Disaccaridi e polisaccaridi come saccarosio e cellulosa possono essere utilizzati come reagenti di partenza, ma è necessario effettuare una reazione di idrolisi per avere la depolimerizzazione. La reazione di depolimerizzazione va effettuata in ambiente basico, ma la disidratazione dei monosaccaridi è promossa da catalizzatori acidi. Per questo motivo nel tempo è aumentato l'utilizzo di catalizzatori bifunzionali.

Il meccanismo di disidratazione del fruttosio e del glucosio può avvenire sia partendo dalla molecola lineare sia sulla trasformazione del sistema ciclico (figura 1-6).

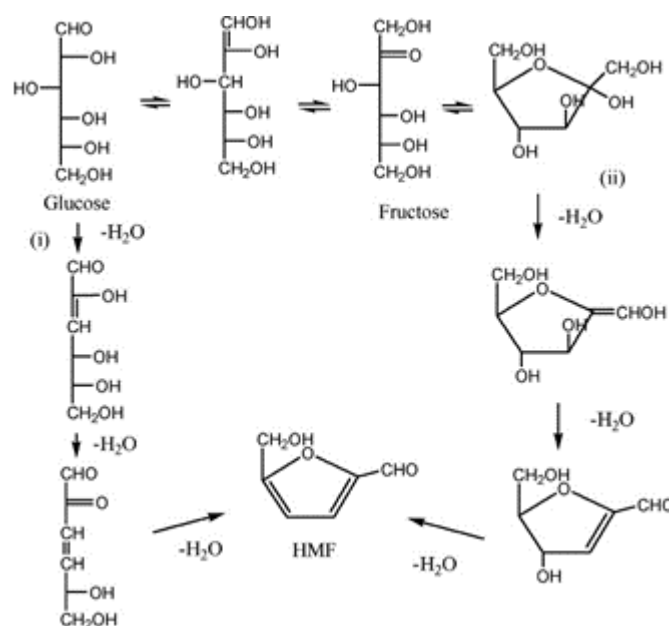


Figura 1-6: Meccanismo di disidratazione degli esosi³

La reattività degli aldosi è nettamente inferiore a quella dei chetosi e ciò è facilmente comprensibile se si pensa che il glucosio lo si trova prevalentemente in forma ciclica, a differenza del fruttosio che ha una struttura ad anello meno stabile¹⁸.

Uno dei processi più studiati per l'ottenimento dell'HMF è quello della disidratazione acido catalizzata del fruttosio in ambiente acquoso.

Nonostante l'utilizzo dell'acqua come mezzo di reazione rappresenti la scelta migliore dal punto di vista dei principi green chemistry, non si è rivelata la migliore per questa reazione, poichè si sono riscontrati problemi legati alla reidratazione dell'HMF con formazione di acido formico e levulinico¹⁹, che penalizzano il processo in termini di resa e selettività.

Sono stati studiati altri mezzi di reazione, come il DMSO²⁰, difatti se la reazione di disidratazione viene condotta in un solvente non protico, la reidratazione non si verifica e l'HMF si ottiene in rese del 97%. Il problema sta nella separazione dal solvente di reazione poiché l'HMF decompone nelle condizioni di distillazione ed anche il solvente stesso non risulta del tutto stabile nelle condizioni di reazione²¹. Un'ulteriore complicazione nell'utilizzo di questo solvente deriva dalla formazione di sottoprodotti tossici a base di zolfo.

Questi problemi sono stati ovviati nel processo Avantium (figura 1-7) che utilizza metanolo per ottenere l'etere dell'HMF, composto che si è rivelato più stabile in quanto diverse ricerche hanno dimostrato che l'instabilità dell'HMF è legata al gruppo ossidrilico libero²².

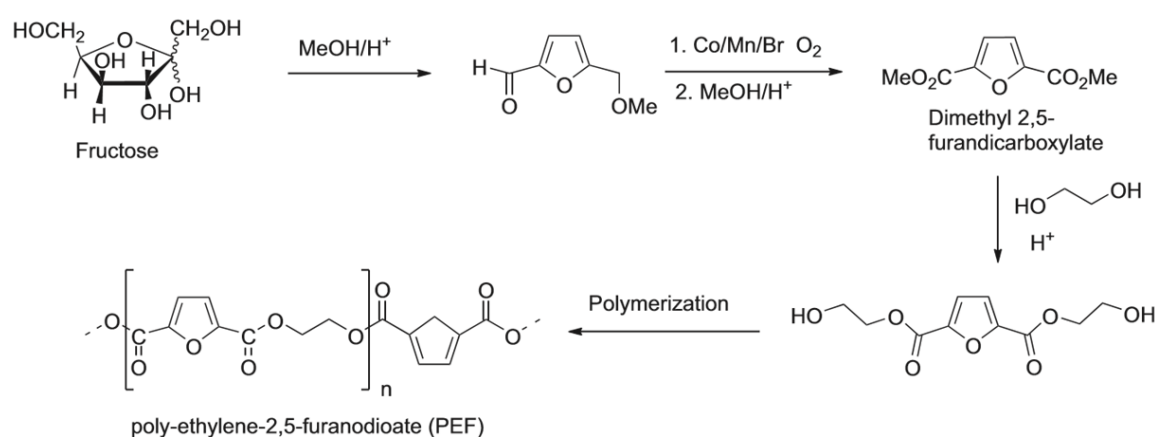


Figura 1-7 : Processo Avantium per la sintesi del PEF [rif]

A questo proposito è stato di recente annunciato che il gruppo BASF e Avantium costruiranno il primo impianto su larga scala per la produzione di FDCA da HMF, presumibilmente passando attraverso l'intermedio etereo.

Altri progressi su questa reazione sono stati fatti da Dumesic e collaboratori, che hanno ideato un processo in cui si estrae l'HMF in un solvente organico (MIBK), per evitare la reidratazione, ottenendo una resa del 72% in HMF con 90% di conversione del fruttosio. Le problematiche associate a questa metodica risiedono nell'isolamento in buone rese dell'HMF, nella complicatezza del sistema solvente e del suo riciclo²³.

Un approccio completamente diverso, sviluppato da Mascal e collaboratori, prevede l'idrolisi di fruttosio, glucosio e anche cellulosa con HCl concentrato in presenza di LiCl e di un solvente clorurato. La reazione porta alla formazione del 5-clorometil furfurale (CFM), un'altra interessante molecola piattaforma, che idrolizzata restituisce HMF in buone rese²⁴.

Negli ultimi anni sono stati sviluppati nuovi sistemi catalitici come la sintesi di HMF in soluzione acquosa in condizioni supercritiche a 240°C in presenza di fosfato di zirconio; il catalizzatore è risultato stabile e gli unici sottoprodotti ottenuti sono stati polimeri solubili.

1.5.2 Applicazioni dell'HMF

Le possibili applicazioni sintetiche dell'HMF sono strettamente legate alla natura dei gruppi funzionali presenti e alla presenza dell'anello furanico. Si possono infatti effettuare trasformazioni del gruppo aldeidico, reazioni sul gruppo alcolico e sull'anello furanico, riduzioni ed ossidazioni selettive (figura 1-8).

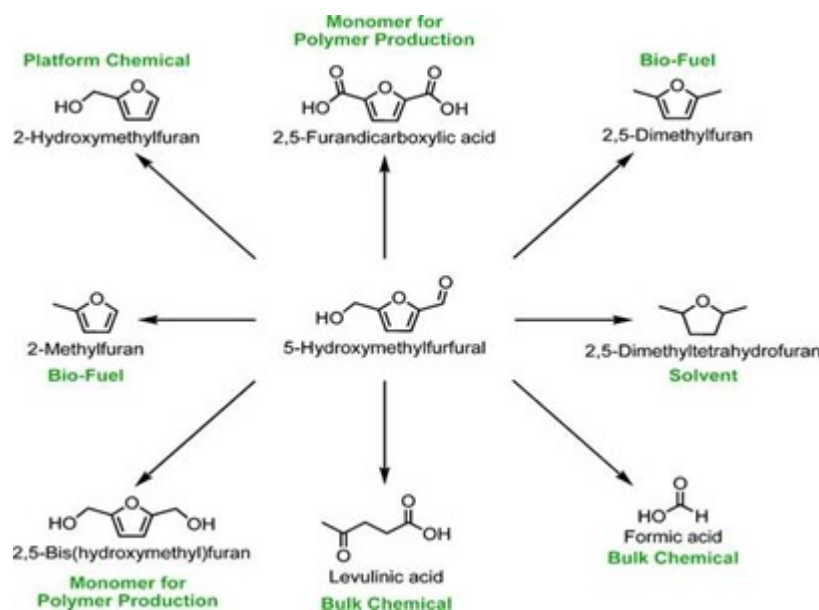


Figura 1-8: Principali prodotti derivanti dall'HMF

Trasformazioni del gruppo aldeidico ed alcolico

È possibile effettuare un'amminazione riduttiva dell'HMF in presenza di idrogeno gassoso o NH_3 con un catalizzatore Nichel-Raney²⁵. Un'altra reazione che coinvolge il gruppo aldeidico è la condensazione aldolica che avviene in presenza di uno o due equivalenti di acetone. Per quanto riguarda invece la reazione del gruppo alcolico, è possibile sostituire l' OH^- con un alogeno. Questi composti sono molto importanti perché, data la loro reattività, possono essere sfruttati per la produzione di derivati dell'HMF.

Reazione dell'anello furanico

È noto che l'apertura dell'anello furanico avviene in condizioni acide. Sono state studiate reazioni di degradazione dell'HMF con vari tipi di acidi, con concentrazioni e range di temperatura differenti, che portano alla formazione di acido levulinico; questa molecola, assieme ai suoi derivati è un importante building block per la produzione di carburanti e suoi additivi e polimeri²⁶. L'apertura dell'anello può avvenire con addizione 2,3 di H_2O all'HMF (percorso A) oppure con addizione di H_2O in posizione 4,5 (percorso B), come mostrato nella figura 1-9; nel primo caso si ottengono dei polimeri, mentre nel secondo caso si ha la formazione di acido formico e levulinico.

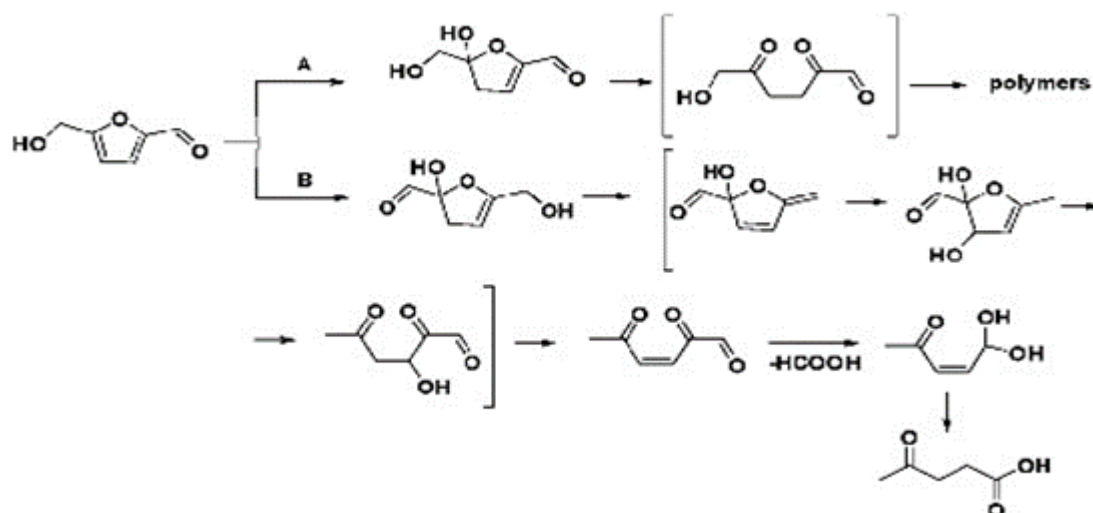


Figura 1-9: Idrolisi dell'HMF con apertura dell'anello furanico²⁷.

Prodotti dell'ossidazione

L'ossidazione dell'HMF può essere effettuata selettivamente sul gruppo aldeidico o sul gruppo ossidrilico per ottenere rispettivamente l'acido 5-idrossimetil-2furancarbossilico (HMFCFA) e il 2,5-diformilfurano (DFF)

Tuttavia fra le applicazioni più promettenti dell'HMF vi è la sua ossidazione a FDCA, monomero che con il glicole etilenico porta all'ottenimento del polietilenufuranoato (PEF), analogo furanico del polietilentereftalato (PET). A questo proposito in diverse pubblicazioni è stato affermato che la sostituzione dell'anello furanico al benzenico non ha apportato modifiche notevoli nelle proprietà del poliestere. Sono state infatti conservate sia la sua stabilità termica sia l'alta propensione alla cristallizzazione e non si sono osservati grossi cambiamenti a livello della sua temperatura di transizione vetrosa e di fusione²⁸.

Prodotti della riduzione

Per idrogenazione dell'HMF è possibile ottenere dioli e trioli che trovano applicazione nella sintesi di poliesteri e poliuretani rinnovabili. In figura 1-10 si riportano alcuni dei principali prodotti della riduzione.

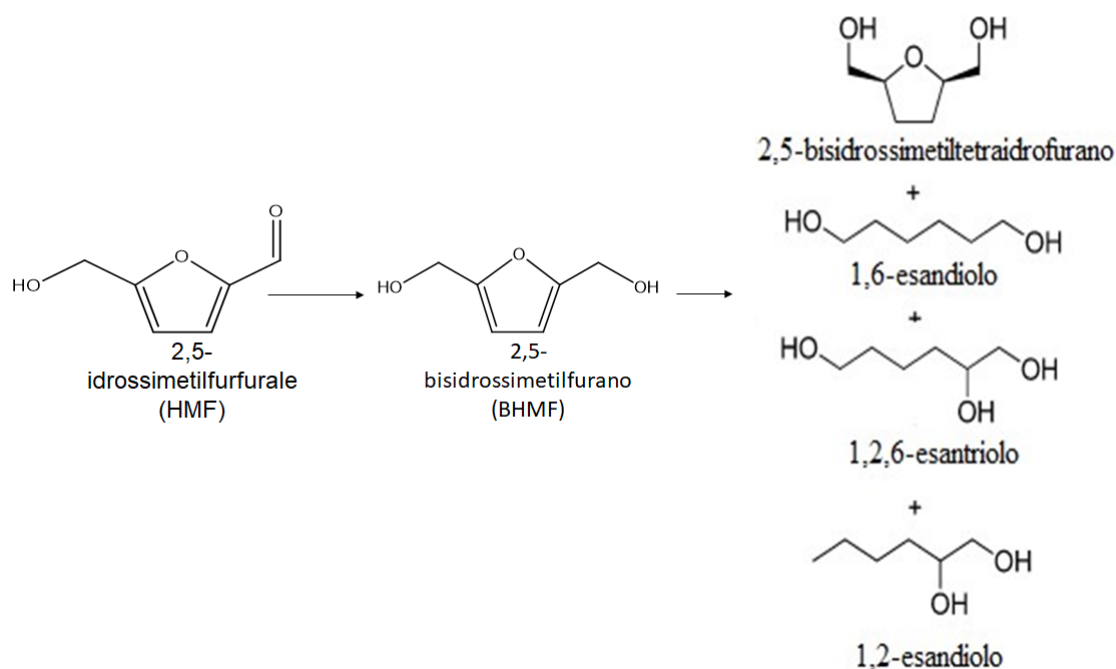


Figura 1-10: Alcuni prodotti dell'idrogenazione della 5-idrossimetilfurfurale (HMF)

Come si può vedere dall'immagine dalla riduzione selettiva del gruppo aldeidico si ottiene il 2,5-bisidrossimetilfurano (BHMF), mentre quando l'idrogenazione interessa anche l'anello furanico la specie ottenuta è il 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (THFDM).

Diversi sistemi catalitici si sono rivelati efficaci nella conversione dell'HMF in queste due molecole.

Il BHMF è stato ottenuto in alte rese e selettività (>95) utilizzando nanoparticelle di Au su Al_2O_3 ²⁹, complessi di Rutenio³⁰ e sistemi bimetallici Pt_3Sn ³¹, mentre per l'ottenimento del THFDM sono stati impiegati catalizzatori a base di Ni³² e sistemi bimetallici Pd-Ir³³ con risultati altrettanto soddisfacenti.

Grande interesse è stato sviluppato anche nei confronti del 1,6-esandiolo (HD), molecola C6 da cui è possibile ottenere per ossidazione, con un catalizzatore omogeneo di rutenio, caprolattone, il precursore per la sintesi del nylon 6.

Inoltre Beller e collaboratori hanno sviluppato un processo di ammonossidazione a bassa temperatura in cui dalla conversione dell'1,6-esandiolo si ottiene adiponitrile, che se idrogenato porta a esametilendiammina, monomero nella sintesi del nylon 6,6³⁴.

I prodotti fin qui descritti si inseriscono nel campo dei prodotti polimerici ma da HMF è possibile anche ottenere combustibili. La sua principale applicazione nel settore energetico è legata alla sua riduzione a 2,5-dimetilfurano (DMF).

A questo proposito un passo decisivo è stato fatto da Dumesic che ha sviluppato un processo in cui a partire da fruttosio, e passando attraverso l'HMF, si ottiene DMF, utilizzando per lo scopo un catalizzatore a base di CuRu su carbone con rese del 71%³⁵.

Sviluppi più recenti hanno dimostrato la maggiore attività di catalizzatori a base di Pd su carbone, con rese e selettività in DMF del 100%³⁶.

1.5.3 Ossidazione di HMF a FDCA

L'HMF può essere ossidata a FDCA, composto che ha ottenuto molto attenzione per la sua similitudine con l'acido tereftalico, uno dei più importanti bulk chemical che trova applicazione nella sintesi di poliesteri.

La reazione di FDCA con glicole etilenico porta all'ottenimento del polietilenufuranoato (PEF), analogo furanico del polietilentereftalato (PET), che può essere usato per bottiglie, carta e fibre.

I migliori risultati in termini di selettività per questa reazione, sono stati ottenuti con catalisi eterogenea a base di Pt in presenza di una quantità stechiometrica di base che però rende il processo non scalabile. In questo contesto, Avantium ha brevettato un catalizzatore a base di cobalto, manganese e sali di bromo che porta ad una selettività inferiore rispetto al platino ma permette di non utilizzare la base. Questo rappresenta un grande beneficio in quanto l'utilizzo di basi inorganiche rappresenta uno dei fattori che maggiormente contribuisce a rendere un processo impattante dal punto di vista ambientale. Nel corso degli ultimi anni sono stati testati diversi metalli in presenza di base nella reazione di ossidazione che da HMF porta a FDCA, in particolare oltre all'effetto del metallo si è riscontrato una notevole influenza del supporto, difatti utilizzando un catalizzatore di platino, su carbone³⁷ e allumina le rese in FDCA sono di gran lunga maggiori che su titania³⁸.

È stato usato anche Pd-Bi su TiO₂³⁹ e Pd-Au oltre ad Au nanoparticellare monometallico su diversi supporti⁴⁰, anche in questo caso è stata dimostrata un'influenza significativa del supporto.

I catalizzatori di Au supportati su idrotalcite, zeolite HY e ceria hanno dimostrato buone prestazioni contrariamente a quelli supportati su nanofibre di carbonio⁴¹.

Durante l'ossidazione dell'HMF a FDCA hanno luogo due diverse trasformazioni, l'ossidazione da alcool ad aldeide e l'ossidazione dei gruppi aldeidici in carbossilici.

Quindi l'impiego di un catalizzatore bimetallico può avere prestazioni migliori se ogni metallo presente nel catalizzatore catalizza ciascuna delle trasformazioni necessarie alla conversione dell'HMF.

Negli ultimi anni ci sono stati notevoli sviluppi riguardo l'esecuzione della reazione in assenza di base, ottenendo un certo numero di sistemi catalitici in grado di dare rese in FDCA oltre il 90%.

Un altro metodo impiegato per questa ossidazione è l'ossidazione enzimatica. Queste reazioni hanno il vantaggio di poter usare condizioni blande ottenendo spesso alte selettività. Tuttavia i tempi di reazioni sono molto lunghi, spesso sono necessari giorni per portare la reazione a completezza. Uno dei migliori metodi in questo campo è stato messo a punto da Koopman e collaboratori che hanno utilizzato intere cellule per l'ossidazione; inconveniente del processo è la stabilità cellulare ad un PH definito, che comporta l'aggiunta di una soluzione ammoniacale durante la fermentazione. In seguito per isolare l FDCA dalla soluzione si acidifica il sistema con conseguente coproduzione di Sali d'ammonio⁴².

- 1 J.N. Chieda, G.W. Huber and J.A. Dumesic, “16, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 7164.
- 2 BP Statistical Review of Energy 2006
http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uuk_English/publications/energy_reviews_2006/STAGING/local_assets/downloads/powerpoint/statistical_review_full_report_slidepack_2006.ppt.
- 3 The Roadmap for Biomass Technologies in the U.S., Biomass R&D Technical Advisory Committee, US Department of Energy, Accession No ADA 436527, 2002.
- 4 Direttiva 2009/28/CE; F. Rosillo-Calle, *Biomasse. Manuale per un uso sostenibile*, Franco Muzzio editore, 2008.
- 5 V. Vetrano, *Biomasse e loro quantificazione economica per un efficiente uso dell’energia*, Tesi di Dottorato in Zooeconomia, Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, 2009
- 6 M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra, “Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts”, *Green Chemistry*, 2011, 13, 520
- 7 P. Gallezot, “Process options for the catalytic conversion of Renewable into bioproducts” in “Catalysis of renewables: from feedstock to energy production”, edited by Gabriele Centi e Ritger A. van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA Weinheim, 2007, 53.
- 8 Malin Brodin, María Vallejos , Mihaela Tanase Opedal , María Cristina Area , Gary Chinga-Carrasco, “Lignocellulosic as a sustainable resources for production of bioplastics.”, *journal of cleaner production*, 2017, 162, 646
- 9 C. Boissière, A. Larbot and E. Prouzet, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1937.
- 10 [http://www.leap.polimi.it/leap/Documenti/Documenti Ecate/R237.pdf](http://www.leap.polimi.it/leap/Documenti/Documenti%20Ecate/R237.pdf)
- 11 F.Trifirò, *La chimica e l’industria: Il presente, il passato e il futuro di una chimica da biomasse*, Maggio 2011, 70-75.
- 12 P. R. Schwarz, *Prodotti Chimici da Biomasse*, Technology Vision srl, 2012
- 13 T. Saito, R. H. Brown, M.A. Hunt, D.L. Pickel, J.M. Pickel, J.M. Messmann, F.S. Baker, M. Keller and A.K. Naskar, *Green Chem.*, 2012, 14, 3295.
- 14 A. Barlassina, “Studio della lignina nel campo dei trattamenti superficiali di substrati metallici” Tesi di laurea magistrale A.A 2014-2015, Politecnico di Milano.
- 15 A. Gandini “The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology”, *Green Chem.*, 2011, 13, 1061.
- 16 J. Degenhardt, T. G. Köllner, J. Gershenzon, *Phytochemistry*, 2009, 90 (15-16), 1621-1637
- 17 I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopizky and A. Springer, *Chem. Eng. Technol.*, 2008, 31, 647
- 18 H.E. Vandam, A.P.G. Kieboom and H. Vanbekkum, *Starch/Staerke*, 1986, 38, 95.
- 19 M.K. Rapp, *Eur Pat.*, EP 0230250, 1987
- 20 R.M. Musau and R.M. Munavu, *Biomass*, 1987, 13, 67
- 21 H.J. Heeres, J.G. de Vries, R.J. van Putten, J. C. van der Waal, Ed de Jong, C. B. Rasrendra, *Chem. Rev.*, 2013, 113, 1499-1597
- 22 K.I. Galkin, E.A. Krivodaeva, L.V. Romshov, S.S. Zaleskiy, V.V. Kachala, J.V. Burykina, and V.P. Ananikov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 8338 (2016).
- 23 Y.Romàn-Leshkov, J.N Chheda and J.A Dumesic, “*Science*”, 2006,312,1933

- 24 M.Mascal and E.B Nitikin, "Angew. Chem.int. ed, 2008, 47, 7924
- 25 R. Villard, F. Robert, I. Blank, G. Bernardinelli, T. Soldo and T. Hofmann, *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51, 4040
- 26 D.M. Alonso, J.Q. Bond and J.A. Dumesic, *Green Chem.*, 2010, 12, 1493.
- 27 A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade and C.A. Afonso "5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications" *Green Chem.*, 2011, 13, 754.
- 28 C. Moreau, M.N. Belgacem and A. Gardini, *Top. Catal.*, 2004, 27, 11.
- 29 J. Yamamoto, S. Arai, and A. Satsuma, *RSC adv*, 2013, 3, 1033.
- 30 E. Jansen, L.S Jongbloed, D.S Tromp, M. Lutz, B. Debruin, and C.J Elsevier, "Chemsuschem", 2013, 6, 1737.
- 31 J. Shi, M. Zhang, W. Du, W. Ning, and Z. Hou, *Catal. Sci. Technol.*, 2015 , 5, 3108
- 32 X. Kong, R. Zheng, Y. Zhu, G. Ding, Y. Zhu, and Y.-W. Li, *Green Chem.*, 2015, 17, 2504
- 33 Y. Nakagawa, K. Takada, M. Tamura, and K. Tomishige, *ACS Catal.*, 2014, 4, 2718
- 34 R.V. Jagadeesh, H. Junge, and M. Beller, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 4123
- 35 Y. Roman-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, and J.A. Dumesic, *Nature*, 2007, 447, 982.
- 36 M. Chatterjee, T. Ishizaka, and H. Kawanami, *Green Chem.*, 2014, 16, 1543.
- 37 G. Yi, S.P. Teong, X. Li, and Y. Zhang, *ChemSusChem*, 2014, 7, 2131.
- 38 R. Sahu and P.L. Dhepe, *React. Kinet. Mech. Cat.*, 2014, 112, 173.
- 39 H. Ait Rass, N. Essayem, and M. Besson, *ChemSusChem*, 2015, 8, 1206.
- 40 A. Lolli, S. Albonetti, L. Utili, R. Amadori, F. Ospitali, C. Lucarelli, and F. Cavani, *Appl. Catal.* 2015, 504, 408.
- 41 S.E. Davis, A.D. Benavidez, R.W. Gosselink, J.H. Bitter, K.P. de Jong, A.K. Datye, and R.J. Davis, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2014, 123, 388.
- 42 Koopman, N. Wierckx, J.H. de Winde, and H.J. Ruijsenaars, *Bioresour. Technol.*, 2010, 101, 6291.

CAPITOLO 2

Catalizzatori supportati a base di metalli

2.1 Introduzione

L'interesse, in campo scientifico, nei confronti delle nanoparticelle metalliche, ha assunto sempre maggiore rilevanza per l'innovazione tecnologica di campi definiti tradizionali quali materiali ceramici, catalizzatori e settore elettronico.

In questo contesto la scelta del metodo di sintesi delle nanoparticelle è fondamentale, in quanto le principali proprietà, quali forma e dimensioni degli aggregati sono strettamente influenzate dalla procedura utilizzata per il loro ottenimento.

Dal punto di vista catalitico, largo interesse è stato dedicato anche alla supportazione delle nanoparticelle, poiché molti sono i benefici apportati dalla presenza del supporto.

Il supporto del catalizzatore è una sostanza in parte inerte, avente numerosi scopi, i principali dei quali sono di fornire un mezzo per disperdere finemente una fase attiva e di contribuire al processo catalitico. La sua scelta è condotta in base ad alcune caratteristiche, le più importanti delle quali sono:

- inerzia termica;
- proprietà meccaniche, come la resistenza all'attrito, la durezza e la resistenza alla compressione;
- stabilità nelle condizioni di impiego;
- buona resistenza agli shock termici (buon compromesso tra alta resistenza meccanica, alta conducibilità termica, e basso coefficiente di dilatazione termica);

I supporti principalmente studiati risultano essere CeO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 .

2.2 Catalizzatori bimetallici

Le fasi attive formate da particelle bimetalliche con un metallo nobile (Pt, Au, Pd) e metalli non nobili hanno attratto molto interesse grazie allo loro potenzialità nel variare

la struttura geometrica ed elettronica dei catalizzatori con risvolti positivi sull'attività e selettività di un sistema catalitico.

Difatti da un punto di vista pratico, il secondo metallo potrebbe aiutare la riduzione del metallo nobile mediante fenomeni di idrogeno spill-over, oppure la promozione potrebbe essere causata da una più complessa interazione fra i metalli che può essere riassunta dai seguenti effetti¹:

Effetto geometrico: l'aggiunta di un promotore metallico altera la geometria dei siti attivi del metallo nobile.

Effetti elettronici: il promotore altera le proprietà elettroniche dei siti attivi per trasferimento elettronico fra i metalli o agendo da legante.

Effetto stabilizzante: il promotore inibisce fenomeni di sintering o di deposizione carboniosa sul catalizzatore.

Effetto sinergico: sia promotore che fase attiva intervengono nella formazione di legami con intermedi.

Effetto bifunzionale: dove ogni metallo catalizza un differente stadio della reazione.

In generale gli effetti geometrici ed elettronici influenzano l'attività e la selettività catalitica, gli effetti stabilizzanti aumentano la stabilità, mentre effetti sinergici e bifunzionali portano ad un miglioramento nelle velocità di reazione e potrebbero talvolta portare ad un cambiamento nel meccanismo di reazione.

Un effetto addizionale del promotore può essere causato quando il secondo metallo non agisce come metallo, ma introduce una seconda funzionalità al catalizzatore per esempio, siti acidi o redox possono essere introdotti dalla presenza di ossidi di metalli. Si può dunque affermare che l'addizione ad un dato metallo di un secondo metallo crea importanti cambiamenti nelle proprietà catalitiche del metallo stesso con effetti molto spesso influenzati dal rapporto tra metalli, dalla procedura di preparazione, dal tipo di supporto eventualmente utilizzato, dalla natura della struttura.

La struttura delle nanoparticelle bimetalliche è complessa e multiforme. È possibile ottenere sistemi core/shell, strutture eterogenee e strutture intermetalliche o leghe².

Il processo di formazione delle strutture core/shell prevede innanzi tutto la riduzione di uno ione metallico, che forma il cuore centrale; l'altro metallo tende a nucleare e a

crescere attorno al core dell'altro elemento, dato che la nucleazione spontanea risulta sfavorita. Tuttavia, in opportune condizioni, è possibile ottenere strutture eterogenee; in questo caso entrambe le specie sono in grado di nucleare separatamente. Le strutture intermetalliche sono molto differenti dalle precedenti; possono essere considerate una miscela omogenea con formazione di legami metallo-metallo.

Questa differenza sostanziale è visibile attraverso un'analisi XRD (diffrazione ai raggi X). Per le strutture eterogenee e per quelle core/shell è possibile osservare i riflessi tipici di entrambi i metalli che compongono il sistema, mentre per le leghe si osserva lo spostamento di tali riflessi. La distribuzione delle due specie metalliche determina la struttura delle particelle bimetalliche: le leghe, al contrario delle strutture intermetalliche, hanno strutture ben definite.

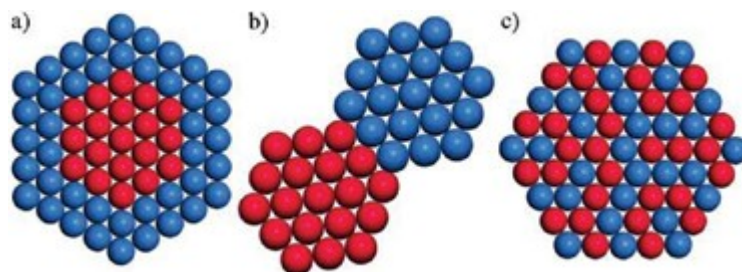


Figura 2-1: Differenti strutture delle particelle bimetalliche: a) core/shell; b) strutture eterogenee; c) struttura intermetallica o lega².

2.3 Catalizzatori a base di platino

Puro o in lega (soprattutto con altri metalli del suo gruppo), il platino viene utilizzato come catalizzatore in vari processi di ossidazione e riduzione. Viene largamente impiegato anche nel settore elettronico (termometri a resistenza, termocoppie, contatti pressoché inalterabili, elettrodi e altre parti di lampade a incandescenza), e nel settore chimico per apparecchiature altamente resistenti alla corrosione ad alta temperatura, per filiere di fibre di vetro e sintetiche³.

Riguardo all'utilizzo del platino in catalisi, sono stati pubblicati numerosi articoli scientifici che mostrano un'elevata reattività del metallo sia in forma bulk che nanoparticellare.

A questo proposito i fattori che si ripercuotono sull'attività catalitica delle nanoparticelle di platino supportate sono principalmente tre:

1. dimensione e forma delle particelle
2. interazione con il supporto
- 3 metodo di preparazione e condizioni di pre-trattamento

In generale, quando la dimensione delle nanoparticelle diminuisce, subentrano una serie di effetti causati dall'elevato grado di dispersione del metallo sul supporto:

- la frazione degli atomi presenti sulla superficie aumenta; di conseguenza, la temperatura di fusione diminuisce e la mobilità superficiale aumenta
- il numero di coordinazione degli atomi è minore e quindi la loro reattività aumenta; inoltre è presente una minore sovrapposizione degli orbitali e la struttura della banda risulta indebolita
- un maggior numero di atomi entra in contatto con la superficie del supporto
- quando la dimensione diminuisce si formano un numero maggiore di siti difettivi come gradini, bordi e spigoli e subentrano una serie di effetti causati dall'elevato grado di dispersione del metallo sul supporto (figura 2-2)

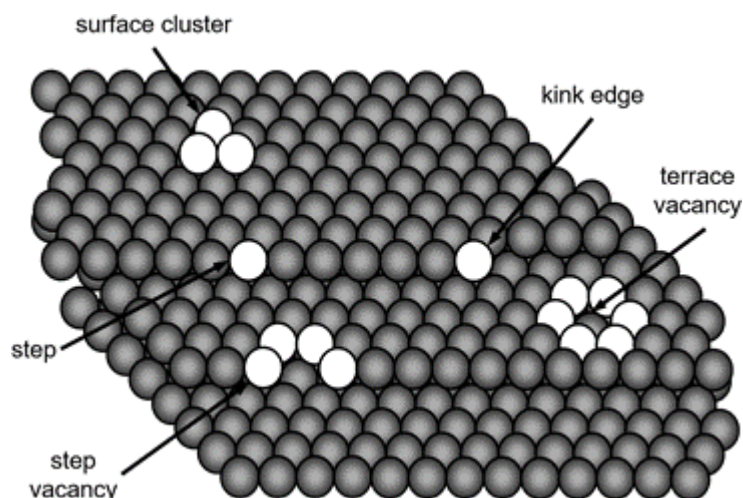


Figura 2-2: siti difettivi sulla superficie di un catalizzatore

2.4 Sistemi in lega

L'effetto della struttura e della composizione superficiale sulle proprietà dei metalli e delle leghe è stato riconosciuto fin dai primi tempi della metallurgia. Negli ultimi tempi, le leghe di metalli nobili sono state ampiamente utilizzate nel campo della catalisi eterogenea, dove un gran numero di catalizzatori sono multimetallici e contengono almeno una specie di metallo nobile.

Un ruolo centrale è occupato dalle leghe del platino e in particolare dalle leghe platino stagno.

La formazione di leghe Pt-Sn è dovuta a fenomeni diffusivi dello stagno verso il platino, con ottenimento di sistemi che si differenziano per stechiometria e struttura reticolare. La quantità di lega è proporzionale al contenuto di stagno presente, mentre la tipologia dipende da concentrazione, temperatura e dispersione.

Le composizioni, riportate in tabella 2-1, variano a seconda della concentrazione dei due metalli^{4,5}.

formula	Struttura cristallina	Costanti reticolari
PtSn	Hcp	a=4,10 c=5,432
PtSn ₂	Fcc	a=6,425
PtSn ₄	ortorombico	a=6,363 b=6,393 c= 11,311
Pt ₂ Sn ₃	Hcp	a=4,337 c=12,96
Pt ₃ Sn	Fcc	a=4,005

Tabella 2-1: Caratteristiche delle leghe PtxSny⁵.

I sistemi Pt-Sn hanno un'entalpia di formazione della lega altamente negativa.

Gli studi di superficie condotti su leghe platino stagno sono stati effettuati in condizioni di ultravacuo, poiché è noto che all'aria e in generale in presenza di pressioni di ossigeno maggiori di 10^{-6} torr le leghe di stagno con il platino tendono ad ossidarsi ed a formare ossidi. Il diagramma di fase è descritto dalla figura 2-3.

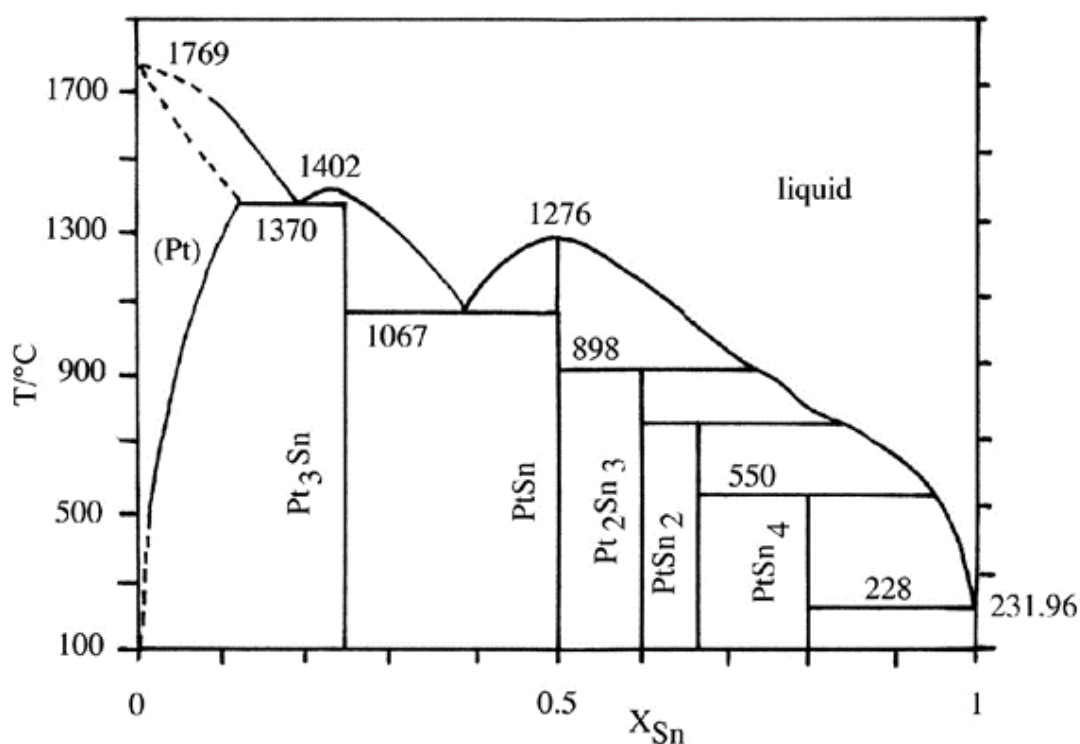


Figura 2-3: Diagramma di fase Pt-Sn⁶.

Le fasi più stabili sono rappresentate dal Pt₃Sn e dal PtSn.

La lega Pt₃Sn ha un'entalpia di formazione di -50 KJ/mole, un punto di fusione di 1396°C ed una struttura cubica a facce centrate, mentre la lega PtSn ha un'entalpia di formazione di -58 KJ/mole ed un punto di fusione di 1276°C, la struttura è esagonale⁶.

2.4.1 Catalizzatori a base di Pt drogati con Sn

Le particelle bimetalliche Pt-Sn ricoprono già una vasta gamma di utilizzi in processi di catalisi eterogenea, quali ossidazioni, riduzioni, idro-deossigenazione, desulfurazione, denitrificazione.

Inoltre sono stati ampiamente studiati nelle reazioni di ossidazione del CO e dell'elettro riduzioni di alcoli poiché hanno dimostrato prestazioni migliori se confrontate con il Pt monometallico⁷.

A questo proposito diversi lavori hanno confermato il ruolo promozionale dello stagno, che è stato principalmente attribuito alla variazione dell'energia di assorbimento di

determinate molecole, alla variazione di velocità durante la rottura di legami C-C, alla rimozione di componenti che potrebbero avvelenare il catalizzatore.

In letteratura sono riportati diversi esempi che testimoniano come lo stagno possa variare la selettività nell'ambito delle reazioni di idrogenazione.

Nelle idrogenazioni di aldeidi α/β insature si è osservato che l'introduzione di SnO ha modificato la superficie rendendo preferenziale l'assorbimento della funzionalità C=O piuttosto che della funzionalità C=C permettendo di ottenere l'alcool insaturo con alte selettività⁸.

L'aggiunta di SnO può anche agire da sito acido di lewis nelle reazioni di reforming di idrocarburi, portando ad un significativo aumento di attività⁷.

Le modificazioni indotte dallo stagno sul platino hanno diversi effetti, legati anche al tipo di supporto impiegato, poiché lo stagno non si limita a variare l'acidità superficiale, ma modifica anche la struttura metallica creata dopo la riduzione che è anche determinata dalla natura e dal pretrattamento del supporto⁸.

Inoltre catalizzatori Pt-Sn dispersi su allumina sono comunemente impiegati nelle reazioni di deidrogenazione.

A questo proposito, grazie alla loro tendenza a limitare la formazione di pesanti sono stati utilizzati in due processi industriali di grande rilievo, il processo OLEFLEX e il processo STAR.

L'attività di questi catalizzatori è di tipo bifunzionale, in quanto la capacità deidrogenante è data dal metallo nobile, mentre il supporto, in funzione delle sue caratteristiche acide, promuove le reazioni secondarie come l'isomerizzazione e il cracking. Per ridurre l'acidità, questi catalizzatori possono essere drogati con metalli alcalini o con altri promotori in diverse combinazioni.

Lo Sn porta un notevole miglioramento in termini di selettività, attività e stabilità al catalizzatore a base di Pt⁹. Il meccanismo attraverso il quale lo stagno influenza l'attività del platino può essere ipotizzato sulla base di diverse teorie.

La teoria più accreditata fa riferimento ad una variazione della distribuzione elettronica: lo stagno dona elettroni alle vacanze della banda 5d degli atomi di platino, indebolendo la forza del legame tra gli idrocarburi chemisorbiti ed il platino stesso¹⁰. Un 15% di stagno rispetto al platino presente è sufficiente per riempire le vacanze presenti. Ciò che

si ottiene è una riduzione della capacità deidrogenante del platino ma contemporaneamente una diminuzione di attività relativa alle reazioni consecutive¹¹; quindi i precursori dei residui carboniosi che vengono a formarsi hanno una minore interazione con i cristalli di platino metallico adsorbendosi meno fortemente, spostandosi quindi preferenzialmente sullo stagno e sul supporto. I siti attivi vengono così lasciati liberi e la disattivazione viene rallentata¹².

Un'altra teoria stabilisce che lo stagno possa aumentare la mobilità dell'idrogeno¹³ ed avvelenare i siti acidi dell'allumina del supporto¹⁴.

Oppure lo stagno potrebbe comportarsi come distanziatore con aumento della dispersione del platino¹⁵, e la formazione di strutture dimensionalmente favorevoli: l'effetto che si ha è di tipo geometrico^{16,17}. In letteratura molti lavori^{18,19} si sono focalizzati sullo stato di ossidazione dello stagno e sulla possibilità di formazione di leghe dopo riduzione. Lo stato dello stagno influenza notevolmente la reazione sia in termini di stabilità che di selettività del sistema bimetallico. Se presente come stagno metallico agisce da veleno mentre in forma non metallica come promotore.

È noto che nei sistemi Pt/Sn, lo Sn è presente sottoforma di diverse specie²⁰, come alluminato di stagno, sulla cui superficie è disperso Pt metallico, oppure come una soluzione solida di atomi o cluster, all'interno del reticolo del Pt ed infine come leghe Pt/Sn. Non è ancora chiaro se l'effetto ottenuto con l'additivazione dello Sn sia causato preferenzialmente da una delle forme sopra citate o ad un loro effetto sinergico. In Figura 2-4 viene riportato un modello delle interazioni PtSn²¹.

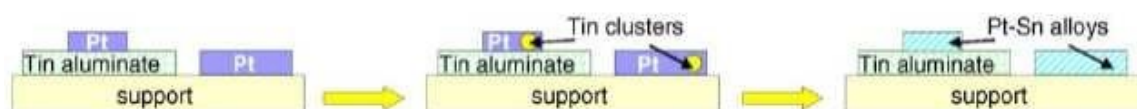


Figura 2-4: Modello delle interazioni Pt-Sn²¹.

Aumentando la quantità complessiva di Pt e Sn o la temperatura di riduzione, il sistema tende a spostarsi verso destra; aumentando l'area superficiale del supporto il sistema tende a spostarsi verso sinistra.

2.5 Preparazione di catalizzatori supportati da cluster carbonilici

Cluster metallici di dimensioni nanometriche, stabilizzati da leganti, sono considerati possibili precursori per la sintesi di nanoparticelle di dimensione controllata²².

Questi sistemi offrono il vantaggio di ottenere sistemi di dimensione e composizione controllata e uniforme, così da poter trovare le condizioni utili ad evitare l'agglomerazione e il sintering delle nanoparticelle, presentandosi come ottimi candidati per la preparazione di materiali catalitici con alta attività e selettività.

In questo contesto un ruolo centrale è rivestito dai cluster carbonilici, che hanno attirato una grande attenzione grazie alla loro struttura, alle loro proprietà chimico-fisiche e di legame^{23,24}.

Questi composti, se supportati su una superficie permettono di ottenere particelle metalliche per rimozione del legante CO, mantenendo invariato il frammento metallico, che rappresenta il materiale da cui si ottengono gli aggregati nanoparticellari (figura 2-5).

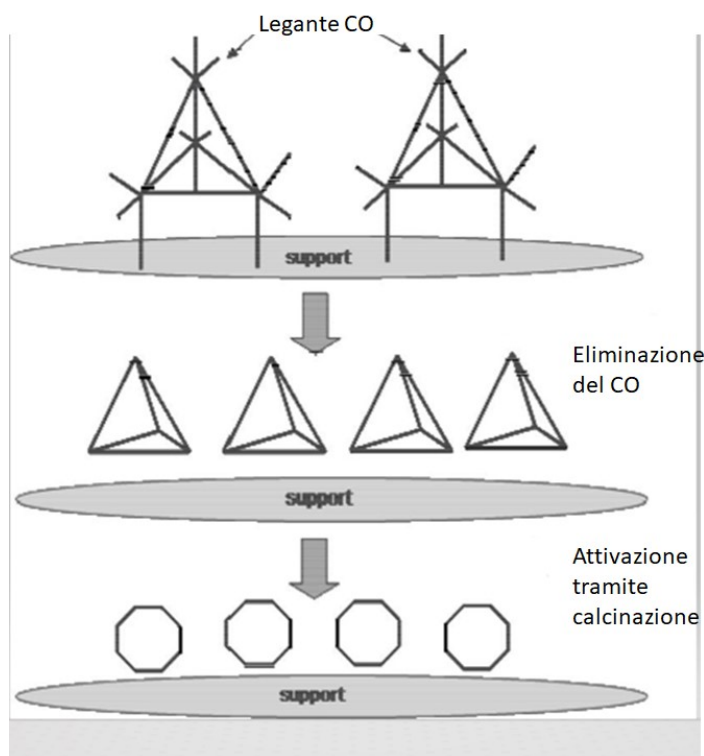


Figura 2-5 ottenimento di nanoparticelle da cluster.

L'eliminazione del legante carbonilico può essere effettuata ricorrendo a diverse tipologie di trattamento (per esempio un trattamento termico).

L'effetto del trattamento di decarbossilazione è fortemente influenzato dalla natura del cluster e del supporto e dall'interazione cluster-supporto. La stabilità del cluster dopo essere stato supportato dipende dalla sua natura; per esempio cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sono risultati altamente reattivi in condizioni ossidanti portando alla formazione di ossidi di ferro sia su silice che su allumina²⁵.

Mentre come le condizioni di decarbossilazione influiscano sulla dispersione dei metalli dipende sostanzialmente dall'atmosfera gassosa.

Alcuni esempi di materiali ottenuti introducendo cluster carbonilici in un supporto mesoporoso di silice sono apparsi recentemente in letteratura, e i risultati ottenuti in termini di performance catalitica, selettività e stabilità, candida questi catalizzatori come nuovi materiali nel contesto della catalisi^{26,27}. Tuttavia per evitarne il sintering le reazioni catalitiche devono essere condotte in condizioni blande, compatibilmente all'attività.

Limite che può essere superato agendo sulla composizione delle nanoparticelle metalliche e sulla natura del supporto. Diversi elementi dei principali gruppi possono essere introdotti sulla superficie come atomi interstiziali all'interno del cluster, aumentandone la stabilità.

Recenti sviluppi sono stati ottenuti impiegando cluster bimetallici, in particolare accoppiando un metallo cataliticamente attivo con un secondo metallo in grado di formare un film di ossido favorendo l'interazione nanoparticella metallica-supporto²⁸.

La chimica dei cluster carbonilici risulta molto sviluppata a livello di sintesi, difatti possono essere preparate diverse specie di dimensione e composizione differente. Alcuni esempi sono rappresentati da specie bimetalliche: Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Pt, Fe-Ag, Ni-Co, Ni-Pd, Ni-Pt, Co-Pt, Pt-Sn.

Inoltre giocando sulla loro carica e sul controione è possibile rendere queste specie solubili nella maggior parte dei solventi organici e anche in acqua, permettendo in questo modo di trasferirle facilmente su un supporto²⁹.

- 1 D. M. Alonso, A. Stephanie G. Wettsteinab and J. A. Dumesic, “Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals”, *Chem. Soc. Rev* ,2012, 41, 8075–8098.
- 2 D. Wang and Y. Li, *Adv. Mater.* 2011, 23, 1044.
- 3 N. Michelon, “Misure di attività catalitica su catalizzatori modello”, tesi di laurea magistrale, A.A 2010-2011, Università di Padova.
- 4 D. Rajeshwer, A. G. Basrur, D. T. Gokak, K. R. Krishnamurthy, *J. Catal* 1994, 150, 135-142.
- 5 A. Borgna, S. M. Stagg, D. E. Resasco, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 5077-5081.
- 6 S. Speller, U. Bardi, “Surface alloys and alloy surfaces: the platinum-tin system”, Research Institute for Materials, University of Nijmegen.
- 7 J. Xie, D.D Falcone, R.J. Davis, *Journal of Catalysis*, 2015, 332, 38-50.
- 8 L. Deng, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, *Catalysis Today*, 2014, 232, 33-39.
- 9 R. D. Cortright, J. M. Hill, J. A. Dumesic, *Catal. Today* 2000, 55, 213–223.
- 10 F.B. Passos, D.A.G. Aranda, M. Schmal, *J. Catal.* 1998, 178, 478–488.
- 11 R. Burch, L. C. Garla, *J. Catal.* 1981, 71, 360-372.
- 12 H. Lieske, A. Sárkány, J. Völter, *Appl. Catal.* 1987, 30, 69-80.
- 13 A. Sachdev, J. Schwank, in: *Proceedings 9th International Congress on Catalysis: Catalysis, Theory to Practice*, Chemical Institute of Canada, Ottawa, Ont., 1988, pp. 1275–1282
- 14 J.L. Margitfalvi, M. Hegedus, E. Talas, *J. Mol. Catal.* 1989, 51, 279–284.
- 15 R. Burch, *J. Catal.* 1981, 71, 348–359.
- 16 L.C. Loc, N.A. Gaidai, S.L. Kiperman, in: M.J. Phillips, M. Ternan (Eds.), *Proceedings 9th International Congress on Catalysis: Catalysis, Theory to Practice*, Chemical Institute of Canada, Ottawa, Ont., 1988, pp. 1261–1267.
- 17 A. Vasquez-Zavala, A. Ostoa-Montes, D. Acosta, A. Gomez-Cortes, *Appl. Surf. Sci.* 1998, 136, 62–72.
- 18 R. Srinivasan, L.A. Rice, B.H. Davis, *J. Catal.* 1991, 129, 257–268.
- 19 N. Nava, T. Viveros, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000, 243, 689–696.
- 20 R. Burch, *J. Catal* 1981, 71, 348–359.

- 21 D. Sanfilippo, I. Miracca, *Catal. Today* 2006, 111, 133–139.
- 22 A. Szwarc et al., *Chem. Rev.* 1995, 95, 477
- 23 M. Ichikawa, in *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby Eds., Wiley-VCH, 1999, 1273
- 24 E. Cariati, D. Roberto, R. Ugo, *Chem. Rev.* 2003, 103, 3707.
- 25 A. Beck, A. Horvath, A. Sarkany, L. Guczi, *Curr. Appl. Phys.* 2006, 6, 200.
- 26 S. Albonetti, R. Bonelli, V. Morandi, L. Ortolani, P.M. Riccobene, S. Scirè, S. Zacchini, *Appl. Catal. A* 2011, 395, 10-18.
- 27 R. Bonelli, C. Lucarelli, T. Pasini, L. F. Liotta, S. Zacchini, S. Albonetti, *Appl. Catal. A* 2011, 400, 54–60.
- 28 A. Siani, *Langmuir*, 2006, 22, 5160.
- 29 P. Greco, M. Cavallini, P. Stolar, S.D Quiroga, S. Dutta, S. Zacchini, M.C Iapalucci, V. Morandi, S. Milita, P. G Merli, F. Biscarini, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 1177.

CAPITOLO 3

Parte sperimentale

3.1 Introduzione

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati e caratterizzati catalizzatori supportati su ossido di titanio a partire dalla decomposizione di cluster carbonilici, confrontandoli con quelli ottenuti da metodologie standard.

I cluster sono stati preparati da sali di platino e di stagno lavorando sotto azoto e utilizzando solventi anidri, in quanto sensibili all'ossidazione. La tecnica utilizzata per la loro caratterizzazione è la spettroscopia infrarossa, IR.

I catalizzatori ottenuti da cluster sono stati preparati per wetness impregnation, che prevede la deposizione della soluzione contenente il cluster carbonilico sul supporto di TiO_2 , mentre i sistemi standard di confronto sono stati preparati per incipient wetness impregnation dei sali metallici precursori.

In entrambi i casi al termine dell'impregnazione è stato effettuato un trattamento di essiccaamento a 120 °C ed un trattamento ad alta temperatura.

Le tecniche utilizzate per la caratterizzazione dei catalizzatori sono le seguenti:

- BET per valutare l'effetto sull'area superficiale dell'impregnazione, della composizione e del trattamento termico.
- TEM (Transmission Electron Microscopy) e STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) per la stima delle dimensioni medie dei cristalliti e per visualizzare la loro distribuzione sul supporto.
- TPR (temperature-programmed reduction) per la determinazione delle specie riducibili.
- XRD (X-Ray Diffraction) per la valutazione del tipo di fasi formate.

I catalizzatori preparati sono stati utilizzati per lo studio della reazione di ossidazione in fase liquida del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) ad acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).

3.2 Materie prime utilizzate

In Tabella 3-1 si riporta l'elenco dei composti e delle materie prime utilizzate per la sintesi dei cluster carbonilici, per la preparazione dei catalizzatori e per l'esecuzione dei test catalitici.

composto	Stato fisico	PM (g/mol)	purezza	produttore
$\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Solido arancione	561	99%	Sigma Aldrich
CH_3COONa	Solido bianco	82,03	99%	Sigma Aldrich
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Solido bianco	225,63	98%	Sigma Aldrich
$[\text{PPh}_4] \text{Cl}$	Solido bianco	374,84	98%	Sigma Aldrich
H_2PtCl_6	Liquido arancione	409,81	-	Sigma Aldrich
$\text{TiO}_2\text{-DT 51}$	Solido bianco	-	-	Millennium
NaOH	pellets	40,0	99	Sigma Aldrich
5-idrossimetilfurfurale (HMF)	Solido giallo	126,1	99	Sigma Aldrich

Tabella 3-1: materie prime utilizzate.

3.3 Sintesi dei cluster carbonilici

Per la sintesi dei Chini cluster è stata seguita una procedura riportata in letteratura che coinvolge la *carbonilazione riduttiva* del Na_2PtCl_6 in presenza di acetato di sodio¹. In questa reazione il monossido di carbonio presenta la duplice funzione di complessante e di riducente in concomitanza di una base. Al fine di sfavorire la semplice riduzione del sale di platino nella forma metallica massiva è necessario garantire un efficiente scambio nel sistema bifasico liquido-gas utilizzando un pallone che presenti un'elevata area interfacciale. Questa procedura porta all'ottenimento di $[\text{Pt}_{30}(\text{CO})_{60}]^{2-}$ che successivamente viene ridotto per aggiunta di una soluzione satura di NaOH . L'effetto della soda è quello di garantire un maggiore potere riducente rispetto a quanto garantito dalla sola presenza dell'acetato di sodio. Al termine della riduzione i composti sono presenti come sali sodici, dunque si varia il catione aggiungendo un sale fosfinico o amminico a seconda che si voglia ottenere $[\text{PPh}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ o $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$. La sintesi del cluster bimetallico, $[\text{PPh}_4]_4[\text{Pt}_6(\text{CO})_6(\text{SnCl}_2)_2(\text{SnCl}_3)_4]$ condotta con un rapporto molare $[\text{Pt}]/[\text{Sn}] = 1$, si basa sulla condensazione del cluster $[\text{PPh}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ con un sale di stagno (II). La reazione necessita dell'aggiunta di $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ in rapporti stechiometrici tali da garantire la conversione di 2/3 delle moli di SnCl_2 in SnCl_3^- .²

Il cluster bimetallico $[\text{PPh}_4]_2 [\text{Pt}_6(\text{CO})_8(\text{SnCl}_2)(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ con rapporto molare $[\text{Pt}]/[\text{Sn}] = 2$ è stato sintetizzato a partire dal $[\text{PPh}_4]_4 [\text{Pt}_6(\text{CO})_6(\text{SnCl}_2)_2(\text{SnCl}_3)_4]$ per aggiunta di PPh_3 in atmosfera di CO^3 .

In Tabella 3-2 sono riportati tutti i cluster sintetizzati, mettendo in evidenza il controcatone presente e i rapporti molari fra i due metalli.

Cluster	Abbreviazione	Controcatione (P o N)	Rapporto Pt:Sn
$[\text{PPh}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$	Pt-P	P	-
$[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$	Pt-N	N	-
$[\text{PPh}_4]_4[\text{Pt}_6(\text{CO})_6(\text{SnCl}_2)_2(\text{SnCl}_3)_4]$	Pt_1Sn_1	P	1:1
$[\text{PPh}_4]_2[\text{Pt}_6(\text{CO})_8(\text{SnCl}_2)(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$	Pt_2Sn_1	P	2:1

Tabella 3-2: controcatone e rapporti molari utilizzati per ciascuna sintesi effettuata

Le reazioni sono state tutte condotte utilizzando vetreria Schlenk, lavorando sotto azoto e utilizzando solventi anidri. Tutte le reazioni sono state controllate con uno spettrometro infrarosso e gli spettri ottenuti confrontati con quelli già presenti in letteratura.

Gli spettri IR sono stati registrati con un interferometro Perkin-Elmer Spectrum One in celle di CaF_2 .

Procedura sperimentale per sintesi di (Pt-P) e di (Pt-N)

In un pallone a due colli vengono addizionati 2,00 g di $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2,00 g di CH_3COONa anidro e 20 ml CH_3OH . La soluzione posta sotto atmosfera di CO viene lasciata sotto agitazione a temperatura ambiente per circa 24 h.

Alla soluzione se ne aggiunge lentamente una di metanolo satura di NaOH, monitorando la riduzione tramite spettroscopia IR, fino all'ottenimento della specie $\text{Na}_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$.

Successivamente si aggiunge lentamente e sotto agitazione una soluzione alcolica di $[\text{PPh}_4] \text{Br}$ ottenendo precipitato.

Si filtra, si lava il solido con diverse porzioni di alcol isopropilico e si estrae in acetone il prodotto, Pt-P.

La purezza del composto viene controllata tramite uno spettro infrarosso.

Lo spettro IR registrato in acetone presenta assorbimenti a 2047 (s), 1897 (sh), 1881 (sh), 1865 (m), 1833 (sh) cm^{-1} .

La procedura di sintesi del cluster Pt-N risulta analoga a quella del cluster 2-Pt-P, con la differenza che si aggiunge una soluzione alcolica di $[\text{NEt}_4] \text{ Br}$ a seguito dell'ottenimento della specie $\text{Na}_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$.

Procedura sperimentale per la sintesi di ($\text{Pt}_1\text{-Sn}_1$)

Si scioglie Pt-P (1,08g) in acetone (20 mL), in atmosfera di azoto. Si aggiungono $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,79 g,) e $[\text{PPh}_4] \text{ Cl}$ (0,87 g).

Si lascia a reagire sotto agitazione per circa 2h, al termine delle quali il solvente viene rimosso in vuoto e il residuo lavato con alcol isopropilico (40 mL). Infine si estrae in acetone (20 mL) un sottoprodotto incognito ed in acetonitrile il prodotto.

Lo spettro IR registrato in CH_3CN presenta un unico assorbimento a $2038 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$ confermando la presenza del prodotto di interesse, Pt_1Sn_1 .

Procedura sperimentale per la sintesi di ($\text{Pt}_2\text{-Sn}_1$)

Si scioglie Pt_1Sn_1 (0,52g) in CH_3CN (20 mL), in atmosfera di CO e si aggiunge PPh_3 (0,07g).

Il sistema si lascia a reagire sotto agitazione per circa 2h, di seguito sempre in atmosfera di CO si aggiunge alcol isopropilico fino alla formazione del solido che viene lavato con alcol isopropilico e asciugato in vuoto.

Infine si estrae il prodotto in CH_3CN e se ne verifica la purezza mediante spettroscopia IR.

Lo spettro IR in CH_3CN del prodotto presenta assorbimenti a 2042 (s) , 1881 (w) , $1829 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$, caratteristici della specie desiderata.

3.4 Preparazione di catalizzatori supportati

Con i cluster carbonilici ottenuti sono stati preparati diversi catalizzatori, mediante wetness impregnation, utilizzando come supporto sempre ossido di titanio (TiO_2).

La procedura è stata eseguita utilizzando vetreria schlenk per preservare la natura del cluster anche durante la fase di impregnazione, dunque ad un pallone contenente la sospensione di TiO_2 è stata aggiunta lentamente e sotto agitazione la soluzione del cluster.

Sono stati inoltre sintetizzati anche catalizzatori di confronto a partire da sali metallici, utilizzando il metodo dell'incipient wetness impregnation.

L'operazione di impregnazione prevede una fase di contatto del supporto con la soluzione contenente i metalli, in modo che il liquido abbia volume pari a quello dei pori, e una fase di essiccamento, per rimuovere il liquido di imbibizione. Questa operazione è generalmente ripetuta 3-4 volte, per riuscire a supportare tutto il metallo. Al termine, il catalizzatore viene essiccato in stufa a 120°C.

Per la maggior parte dei catalizzatori preparati si è deciso di tenere un rapporto [metallo totale] / [TiO₂] = 2%.

Al termine della sintesi tutti i catalizzatori hanno subito un trattamento di essiccamento all'aria a 120°C per due ore ed un trattamento ad alta temperatura in diversa atmosfera gassosa (N₂, aria, H₂).

In Tabella 3-3 si riportano i dettagli delle condizioni utilizzate durante il trattamento termico per tutti i catalizzatori sintetizzati.

Campione	Rapporto Pt:Sn	P o N	Carico metallico totale su TiO ₂	Trattamento termico
2-Pt-P-H ₂	-	P	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt-N-H ₂	-	N	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt std- H ₂	-	-	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₂ Sn ₁ -H ₂	2:1	P	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₂ Sn ₁ std-H ₂	2:1	-	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt _{1,5} Sn ₁ -H ₂	1,5:1	P	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ -H ₂	1:1	P	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ -aria	1:1	P	2%	Calcinato a 450°C 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ -N ₂	1:1	P	2%	Trattato in N ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ -ess	1:1	P	2%	Essiccato 2h a 120°C
2-Pt ₁ Sn ₁ -10H ₂	1:1	P	2%	Ridotto in flusso di 10 ml/min H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ std-H ₂	1:1	-	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
4-Pt ₁ Sn ₁ -H ₂	1:1	P	4%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min

Tabella 3-3: Condizioni di trattamento termico dei catalizzatori sintetizzati

I catalizzatori ottenuti sono stati testati nella reazione di ossidazione dell'HMF a FDCA mantenendo un rapporto HMF/metallo totale: 50/1.

3.5 Caratterizzazione dei catalizzatori

I catalizzatori ottenuti sono stati caratterizzati con le seguenti tecniche analitiche: misura dell'area superficiale (teoria BET), TEM (Transmission Electron Microscopy) e TPR (temperature programmed reduction), XRD (X-Ray Diffraction).

3.5.1 Area superficiale

La misura dell'area superficiale di un catalizzatore, espressa come m^2/g è uno dei principali parametri che caratterizzano un materiale, dal punto di vista catalitico. Lo strumento utilizzato per la determinazione dell'area superficiale è un BET Fisons Sorpty 175.

Questa tecnica utilizza il modello BET (metodo sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller); che descrive il fenomeno del fisisorbimento trascurando gli effetti di fenomeni localizzati sulla superficie.

Si tratta di un'analisi non distruttiva che sfrutta l'adsorbimento monomolecolare di gas, tipicamente azoto. Il volume di gas adsorbito fisicamente sul campione viene determinato dalla differenza di conducibilità termica del gas prima e dopo l'adsorbimento.

La misura viene effettuata in isoterma alla temperatura di condensazione dell'adsorbato (77 K).

3.5.2 TEM (Transmission Electron Microscopy)

La microscopia a trasmissione elettronica è una tecnica ad alto potere risolutivo mediante la quale un fascio di elettroni viene trasmesso attraverso un campione molto sottile.

La sorgente di elettroni è rappresentata da un catodo di tungsteno che dà emissione elettronica per effetto termoionico.

Gli elettroni vengono poi accelerati da un potenziale elettrico (100-300 kV) e focalizzati da lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche sul campione.

Il campione consiste in sezioni, molto sottili, appoggiate su di un piccolo dischetto, in rame o nichel, del diametro di pochi millimetri fenestrato di solito a rete, in modo che la sezione possa essere osservata tra le sue maglie senza interposizione di vetro che non sarebbe attraversato dagli elettroni.

Questo tipo di microscopio è fornito di lenti magnetiche necessarie ad allargare il fascio di elettroni già passati attraverso il campione per far sì che l'immagine risulti ingrandita.

Il fascio di elettroni colpisce uno schermo fluorescente (sensibile agli stessi) proiettando su di esso un'immagine reale e fortemente ingrandita della porzione di campione precedentemente attraversata.

Preparazione del campione:

Il prodotto è stato sospeso in etanolo e trattato mediante ultrasuoni per 10 min. La sospensione è stata depositata su di un “quantifoil-carbon film” sostenuto da una griglia di Cu.

Il preparato è stato asciugato a 100 °C.

Le osservazioni sono state effettuate con un microscopio TEM/ STEM FEI TECNAI F20 a 200 keV.

3.5.3 TPR (temperature programmed reduction)

L'analisi in programmata di temperatura è una tecnica di caratterizzazione di materiali solidi che impiega agenti riducenti, tipicamente H_2 , per la determinazione delle specie riducibili e loro temperatura di riduzione.

È inoltre una tecnica molto utile nella caratterizzazione di catalizzatori a base di ossidi metallici, perché consente di ottenere informazioni importanti sullo stato di ossidazione delle specie riducibili presenti nel catalizzatore.

In Figura 3-1 è riportato lo schema di un tipico strumento per analisi TPR.

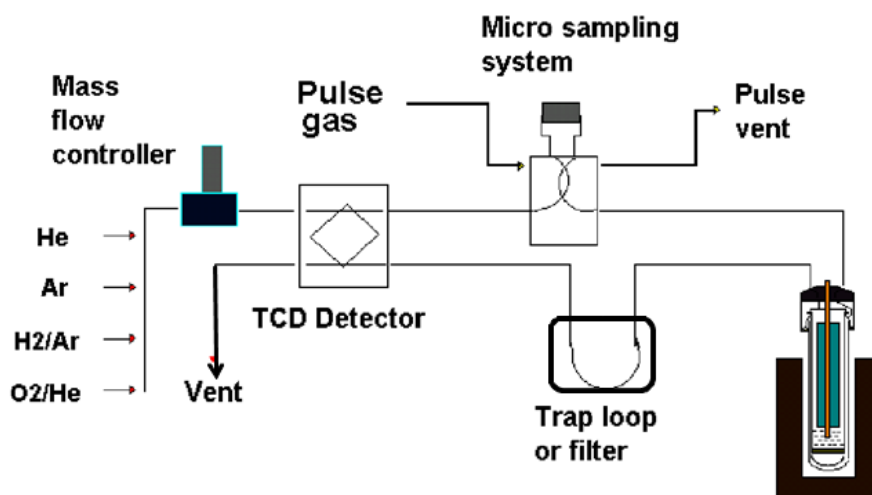


Figura 3-1: Schema dello strumento utilizzato per le analisi TPR.

Il reattore utilizzato per questo tipo di determinazione è un reattore a letto fisso, inserito in un forno controllato da un programma di controllo della temperatura mediante una termocoppia che si trova a contatto con il reattore all'interno del forno.

In questo lavoro di tesi il pretrattamento viene condotto in atmosfera (5%v/v /He) per 30 minuti a 120 °C, con una velocità corrispondente a 10 °C/min per raggiungere la temperatura scelta. Le analisi sono effettuate invece inviando sulla superficie del campione una miscela di gas (H₂/He al 5%v/v) con un incremento di temperatura di 10 °C/min da 35 °C a 650 °C e successivo mantenimento del sistema a 650 °C per 30 minuti. Terminata la riduzione, il campione viene poi raffreddato fino a 30 °C in flusso di He.

La risposta analitica è restituita da un rivelatore a termococonducibilità (TCD).

3.5.4 XRD (X-Ray Diffraction)

La diffrazione a raggi X (XRD) è una tecnica molto utilizzata per lo studio delle proprietà di massa di un solido.

Quest'analisi permette di determinare:

- La cristallinità di un solido o di un componente;
- Le dimensioni dei cristalliti
- Il tipo di fasi presenti
- Le dimensioni dell'unità di cella e il tipo di atomi che la compongono

L'analisi si effettua facendo incidere sul campione un fascio collimato di raggi X, che viene diffratto solo in particolari direzioni dello spazio, a seconda delle fasi cristalline presenti seguendo la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

dove n è un numero intero, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente, d è la distanza tra gli strati atomici in un cristallo e θ è l'angolo di incidenza.

L'intensità del raggio diffratto viene misurata in funzione dell'angolo di diffrazione. È possibile stimare le dimensioni dei cristalliti di fase attiva presenti. L'equazione utilizzata è la seguente:

$$d = K\lambda/b\cos\theta$$

dove $b = \sqrt{B^2 - \beta^2}$ (B = larghezza del riflesso a metà altezza e β = allungamento strumentale), θ è l'angolo di incidenza, λ è la lunghezza d'onda del raggio X incidente e K è una costante con un valore intorno a 0,9-1.

Ogni picco di diffrazione è collegato tramite la legge di Bragg ad una certa distanza interplanare d ; per questo motivo dall'analisi di queste distanze, caratteristiche di ogni cella cristallina, è possibile identificare la fase presente, confrontando il diffrattogramma ottenuto con quelli registrati con gli standard JCPDS. (figura 3-2).

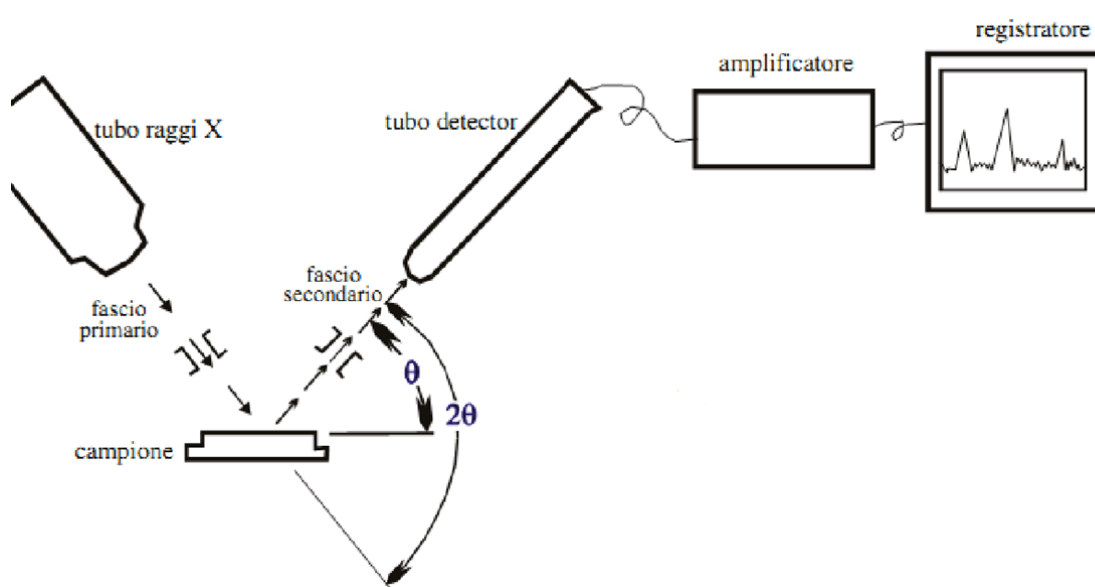


Figura 3-2: Schema di un diffrattometro a raggi X

3.6 Test catalitici

Per lo studio della reazione di ossidazione della 5-idrossimetilfurfurale (HMF) a 2,5-acido furandicarbossilico (FDCA) è stato utilizzato un sistema batch.

La reazione è stata condotta in fase liquida ed in pressione di ossigeno.

Prima di portare il sistema alla pressione voluta è stato necessario purificare l'atmosfera presente all'interno delle linee e dell'autoclave, con ossigeno. È stata utilizzata un'autoclave Parr Instruments (figura 3-3).

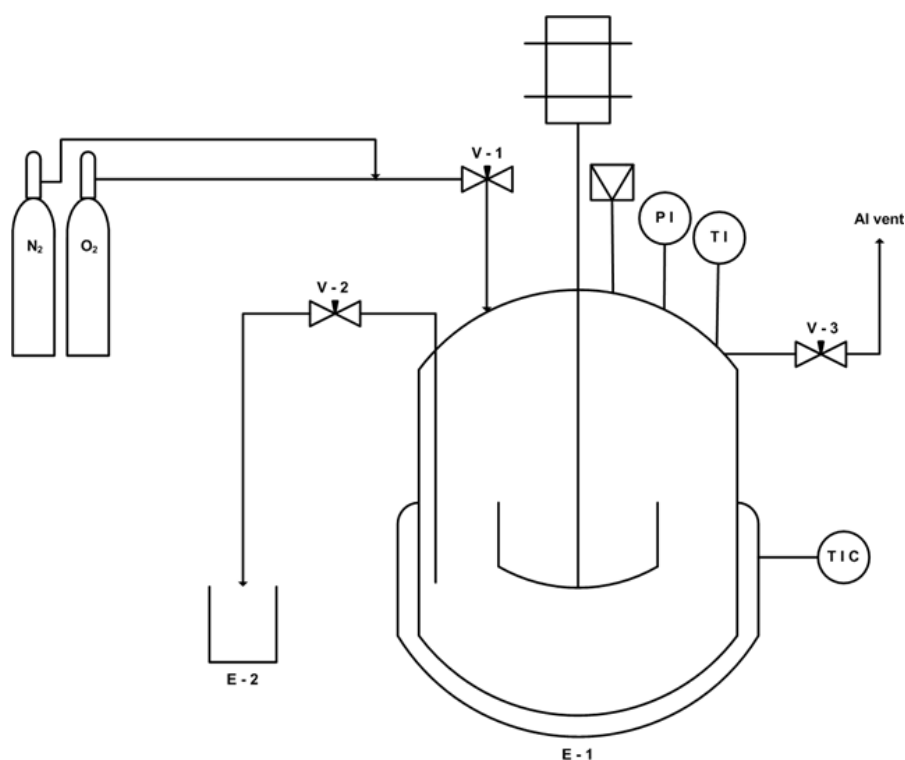


Figura 3-3: Schema dell'autoclave utilizzata per condurre i tests catalitici.

Ogni prova è stata condotta in acqua distillata con le seguenti quantità di reagenti:

- 25,0 mL di H₂O
- 0,0310g HMF
- [HMF/metallo totale] = 50
- 10 bar O₂

L'autoclave utilizzata è dotata di agitatore meccanico a pale per garantire un efficace miscelazione delle fasi presenti e favorire i trasferimenti di calore e di materia.

Per riscaldare il sistema si inserisce l'autoclave in un mantello riscaldante e si controlla la temperatura con una termocoppia collegata ad una centralina.

Al termine della reazione, il sistema viene raffreddato utilizzando un bagno di ghiaccio e depressurizzato.

Il catalizzatore viene recuperato per centrifugazione ed essiccamento a 120°C, mentre la miscela viene diluita ed analizzata all'HPLC.

Durante i test catalitici è stata valutata l'influenza del supporto e del contenuto dei due metalli sulla resa di reazione a parità di condizioni operative. È stata inoltre valutata la stabilità dei sistemi sintetizzati attraverso prove di utilizzi successivi dei catalizzatori bimetallici Pt/Sn con rapporto molare 1:1.

3.6.1 Analisi della miscela di reazione

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando uno strumento HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna Biorad AMINEX HPX 87H (300 x 7,8 mm), ideale per la separazione di acidi organici.

L'analisi è stata condotta in isocratica utilizzando come eluente una soluzione acquosa di H_2SO_4 0,005 M.

In Figura 3-4 si riporta un tipico cromatogramma (acquisito a $\lambda=223$ nm) che mette in evidenza i tempi di ritenzione dei prodotti di reazione e del reagente non convertito.

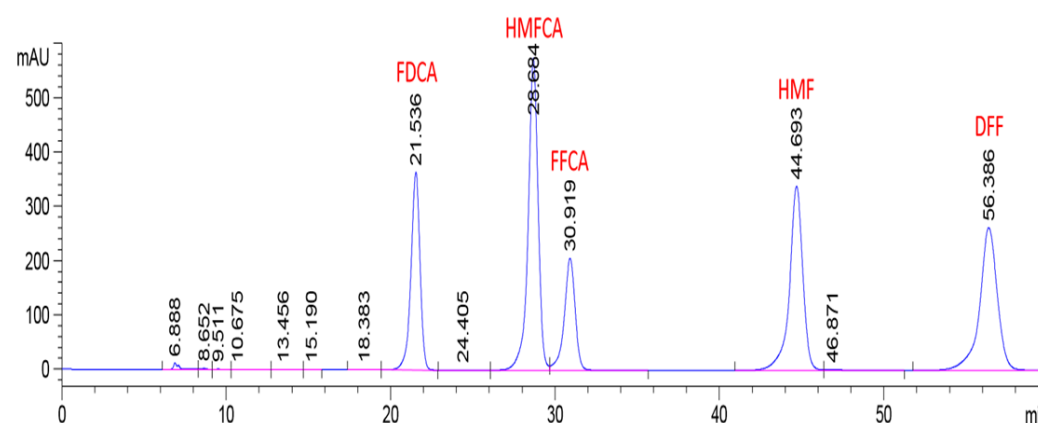


Figura 3-4: Esempio di cromatogramma che riporta i picchi con i relativi tempi di ritenzione

Il principio di funzionamento di questa colonna è basato sia sull'esclusione molecolare che sullo scambio ionico. La fase stazionaria è formata da una resina stirene-divinilbenzene con struttura porosa che permette la separazione delle varie molecole a seconda del peso molecolare. Tale resina funge da fase stazionaria relativamente rigida e la sua struttura dipende dal numero di cross-links presenti: minore è il numero di questi legami, maggiore risulta la permeabilità in quanto la maggiore porosità permette il passaggio di molecole ad elevato peso molecolare. Le molecole troppo grandi, infatti, non riuscendo a penetrare attraverso i pori della resina, sono fisicamente escluse dal volume intraparticellare ed escono col fronte del solvente, mentre tutte le altre attraversano i pori della fase stazionaria e vengono separate. La colonna è caratterizzata dalla presenza dell'8% di links H^+ : una tale quantità di legami rende la colonna adatta all'analisi di molecole a basso peso molecolare. In aggiunta, tali cariche positive influenzano anche la selettività nei confronti degli analiti in esame: vengono, infatti, eluite con il fronte del solvente non solo le molecole ad alto peso molecolare, ma anche quelle con carica positiva che non interagiscono con la fase stazionaria.

Preparazione del campione:

La miscela di reazione è stata diluita in acqua con un rapporto 2/10 e iniettata mediante auto-campionatore, in HPLC.

- 1 J.C Calabrese, L. F. Dohl, P. Chini, G. Longoni and S. Rortinenyo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 2614
- 2 M. Bortoluzzi, A. Ceriotti, I. Ciabatti, R. D. Pergola, C. Femoni, M. C. Iapalucci, and Stefano Zacchini, *Dalton Transactions*, 2016, 45, 5001.
- 3 M. Bortoluzzi, A. Ceriotti, I. Ciabatti, R. D. Pergola, C. Femoni, M. C. Iapalucci, and Stefano Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 24, 3939–3949.

CAPITOLO 4

Risultati e discussione

4.1 Introduzione

Nella prima parte di questo lavoro sono stati preparati cluster carbonilici, aggregati metallici di dimensioni nanometriche, usati come precursori per la sintesi di nanoparticelle Pt-Sn supportate su TiO₂.

Questa materia prima di partenza rappresenta un metodo alternativo per l'ottenimento di nanoparticelle metalliche e si è scelto di utilizzare questo procedimento sintetico in quanto la preparazione di un cluster carbonilico contenente due metalli favorisce una migliore interazione tra le due specie.

Questo aspetto è fondamentale dal punto di vista catalitico perché assieme alle dimensioni delle particelle, alla loro dispersione e interazione con il supporto, è uno dei fattori che influenzano maggiormente le prestazioni di un catalizzatore.

Per verificare la maggiore efficienza di questa metodologia rispetto a quelle più comunemente impiegate sono stati preparati anche sistemi standard mediante incipient wetness impregnation dei sali metallici precursori.

I campioni ottenuti sono stati sottoposti a decomposizione termica controllata in diversa atmosfera (N₂, aria, H₂) caratterizzati e testati nella reazione di ossidazione della 5-idrossimetil furfurale (HMF) a dare acido 2-5 furan dicarbossilico (FDCA).

Lo schema (figura 4-1) mostra il meccanismo di reazione che porta all'ottenimento dell'FDCA a partire dall'ossidazione dell'HMF.

A seconda che venga ossidata prima la funzione alcolica o aldeidica si ottengono rispettivamente 2,5- diformil furano (DFF) e acido carbossilico 5-idrossimetil-2-furano (HMFCA), una successiva ossidazione dei due intermedi porta all'ottenimento dell'acido carbossilico 5 formil-2-furano (FFCA) e la sua ulteriore conversione al diacido desiderato, FDCA.

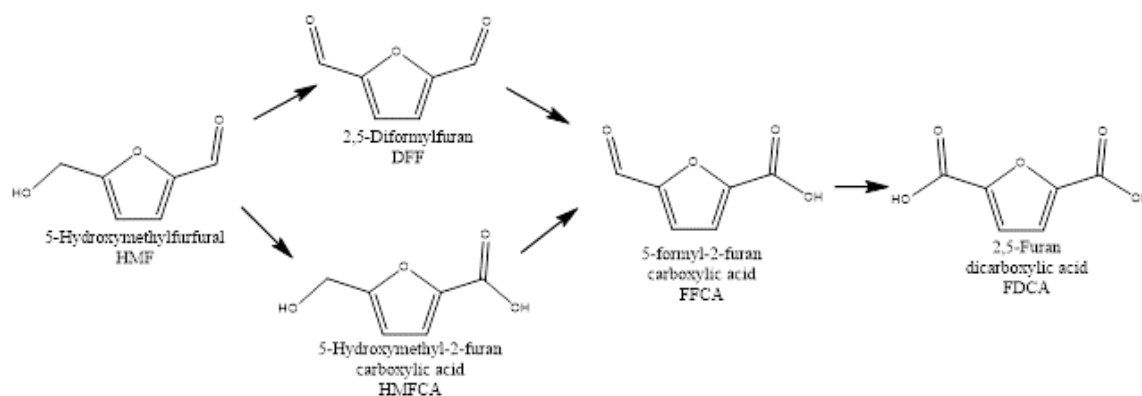


Figura 4-1: Meccanismo di reazione che dall'HMF porta a FDCA.

4.2 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori supportati

Tutti i catalizzatori riportati in tabella 4-1 sono stati preparati per impregnazione dei cluster carbonilici su ossido di titania, con carica metallica caricata sul supporto pari al 2% in peso di metallo totale, ad eccezione dell'ultimo campione che ha una concentrazione metallica pari al 4%. La tabella 4-1 riporta le caratteristiche principali dei vari campioni.

Come si può notare dalla tabella nei vari materiali si avrà anche la presenza di P o N provenienti dai cationi utilizzati nel corso della preparazione dei vari cluster.

Campione	Precursore	Pt:Sn	Atomo del controcatone (P o N)	Carico metallico totale su TiO ₂	Trattamento termico
2-Pt-P-H ₂	Cluster	-	P	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt-N-H ₂	Cluster	-	N	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt std- H ₂	H ₂ PtCl ₆	-	-	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₂ Sn ₁ - H ₂	Cluster	2:1	P	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₂ Sn ₁ std-H ₂	H ₂ PtCl ₆ SnCl ₂	2:1	-	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt _{1.5} Sn ₁ - H ₂	Cluster	1,5:1	P	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ - H ₂	cluster	1:1	P	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ - aria	cluster	1:1	P	2%	Calcinato a 450°C 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ - N ₂	cluster	1:1	P	2%	Trattato in N ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ - ess	cluster	1:1	P	2%	Essiccato 2h a 120°C
2-Pt ₁ Sn ₁ - 10H ₂	cluster	1:1	P	2%	Ridotto in flusso di 10 ml/min H ₂ a 450°C 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ std-H ₂	H ₂ PtCl ₆ SnCl ₂	1:1	-	2%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min
4-Pt ₁ Sn ₁ - H ₂	cluster	1:1	P	4%	Ridotto in H ₂ a 450°C 2°C/min

Tabella 4-1:composizione dei catalizzatori preparati da diversi precursori

La principale variazione introdotta in fase di sintesi ha riguardato i rapporti molari dei due metalli coinvolti per ottenere la composizione alla quale il sistema risultasse più attivo.

I rapporti Pt-Sn studiati sono stati rispettivamente pari a 1:1 - 1.5:1 - 2:1.

A seguito di ogni sintesi è stato effettuato un essiccamento a 120°C e successivamente un trattamento termico in idrogeno per permettere l'eliminazione di residui di solvente e di materiale organico dal sistema, oltre ad aumentare le proprietà meccaniche sia del supporto che della fase attiva, senza alterare lo stato di ossidazione del metallo, che nel cluster è presente come Pt^0 .

Di seguito per il campione equimolare, punto di partenza di questo lavoro, il trattamento è stato ripetuto in diverse atmosfere.

In un secondo momento sono stati preparati catalizzatori standard di riferimento mediante incipient wetness impregnation dei sali precursori.

Infine per la caratterizzazione dei catalizzatori sono state effettuate analisi di spettroscopia infrarossa (IR), di area superficiale, al microscopio elettronico in trasmissione (TEM), di riduzione in programmata di temperatura (TPR) e di diffrazione ai raggi X (XRD).

4.2.1 Caratterizzazione spettroscopica dei cluster carbonilici supportati su TiO_2

Il processo di impregnazione su titania di tutti i cluster sintetizzati è stato monitorato mediante spettroscopia IR per rilevare eventuali variazioni della natura del cluster antecedenti alla successiva fase di trattamento termico.

In particolare, sul cluster Pt_1Sn_1 è stato condotto anche uno studio variando la carica metallica per valutare eventuali differenze causate da una variazione nel rapporto cluster-ossido.

Per ogni campione, al fine di valutare la reattività del cluster in presenza dell'ossido di titanio, come è già stato osservato per altri sistemi^{1,2}, sono stati registrati i rispettivi IR:

- della soluzione contenente il cluster
- della soluzione dopo aggiunta della titania (slurry)
- della polvere ottenuta dopo aver allontanato il solvente (nujol mull)
- del cluster supportato riestratto con il solvente di reazione

Cluster omometallico $[PPh_4]_2[Pt_{12}(CO)_{24}]...(Pt-P)$

Il risultato della caratterizzazione IR ottenuto utilizzando il precursore del catalizzatore omometallico di platino è riportato in figura 4-2.

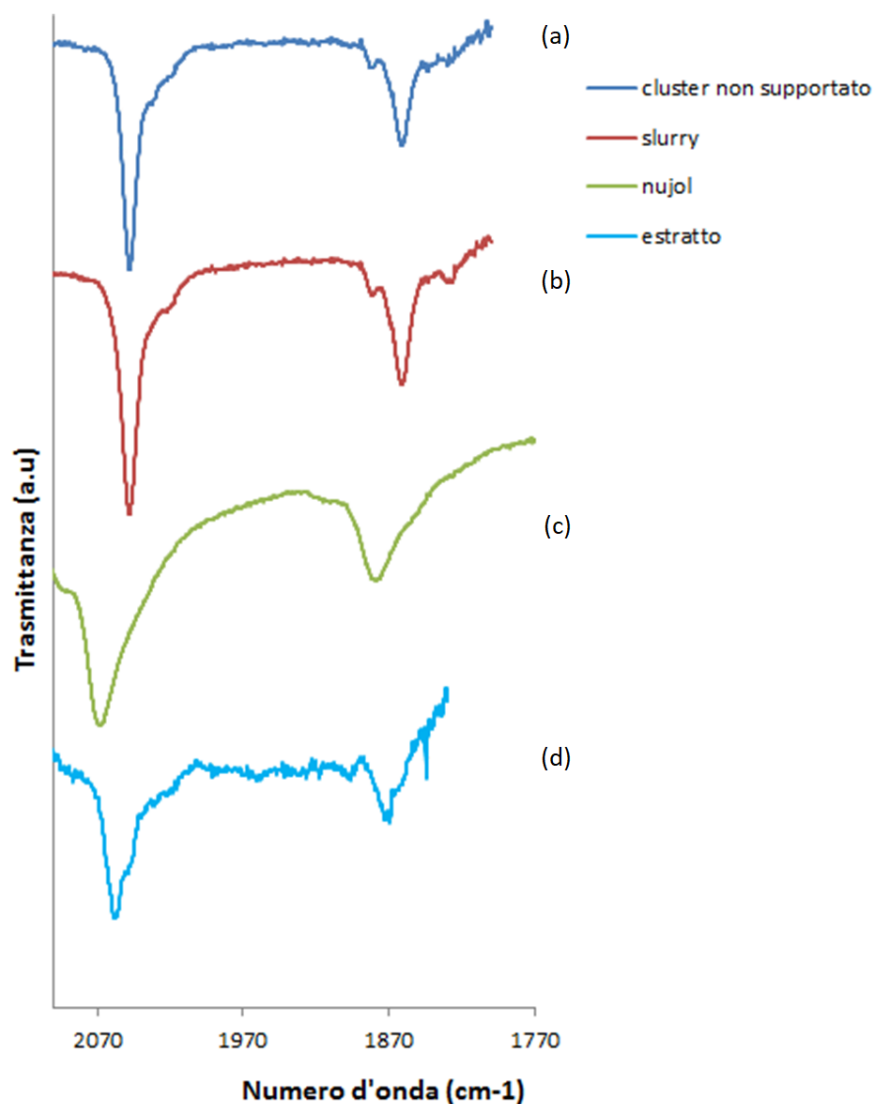


Figura 4-2: Spettri IR registrati nella regione corrispondente alla frequenza di stiramento del CO, a) $[Pt-P]$ in acetone b) soluzione di acetone dopo essere stata in contatto con la titania (slurry) c) residuo solido ottenuto a seguito della rimozione del solvente (nujol mull) d) estrazione in acetone del residuo solido

Il cluster carbonilico $[Pt-P]$ sciolto in acetone presenta un moto vibrazionale al carbonile di tipo terminale di 2047 cm^{-1} e 4 segnali per i carbonili a ponte doppio (1897 , 1881 , 1865 e 1833 cm^{-1}). L'analisi IR mostra che il prodotto sintetizzato presenta un piccolo contributo di $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$ il cui stretching del carbonile terminale cade a 2030 cm^{-1} (figura 4-2 a). La soluzione è stata sgocciolata ad una sospensione di titania su acetone e

posta sotto azoto. L'analisi infrarosso condotta sul surnatante dello slurry rivela sostanzialmente la presenza della medesima miscela $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}/[\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$ (figura 4-2 b). A seguito della rimozione del solvente si osserva lo shift delle frequenze di stiramento verso numeri d'onda maggiori sia per i carbonili terminali che per quelli a ponte. I valori registrati (2067 cm^{-1} t-CO, 1879 cm^{-1} μ -CO) sono concordi a quelli caratteristici del $[\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}]^{2-}$ (figura 4-2 c). Infine, l'estrazione del cluster supportato su titania rivela la presenza di una miscela di $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ (prodotto maggioritario) e $[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ (figura 4-2 d).

Sulla base delle analisi IR si deduce che la reazione di ossidazione è favorita in fase di eliminazione del solvente. La non conformità dello spettro IR del cluster in stato solido con quello estratto potrebbe essere giustificata sulla base di shift imputabili allo stato solido.

Cluster bimetallico $[PPh_4]_4[Pt_6(CO)_6(SnCl_2)_2(SnCl_3)_4] (Pt_1Sn_1)$

Il cluster carbonico $[Pt_1Sn_1]$ sciolto in acetonitrile presenta un unico moto vibrazionale al carbonile di tipo terminale pari a 2037 cm^{-1} (figura 4-3 a). Dopo aver sgocciolato la soluzione contenente il cluster ad una sospensione di titania su acetonitrile è stato registrato un secondo IR. L'analisi infrarosso rivela sostanzialmente la presenza dello starting material in concomitanza ad una specie carbonilica di difficile attribuzione (figura 4-3 b). La scarsa qualità dello spettro IR allo stato solido (nujol mull) del pre-catalizzatore non mostra in maniera inequivocabile la presenza della specie incognita (figura 4-3 c). Ad ogni modo, l'estrazione in acetonitrile del suddetto pre-catalizzatore ne manifesta la sicura presenza (figura 4-3 d).

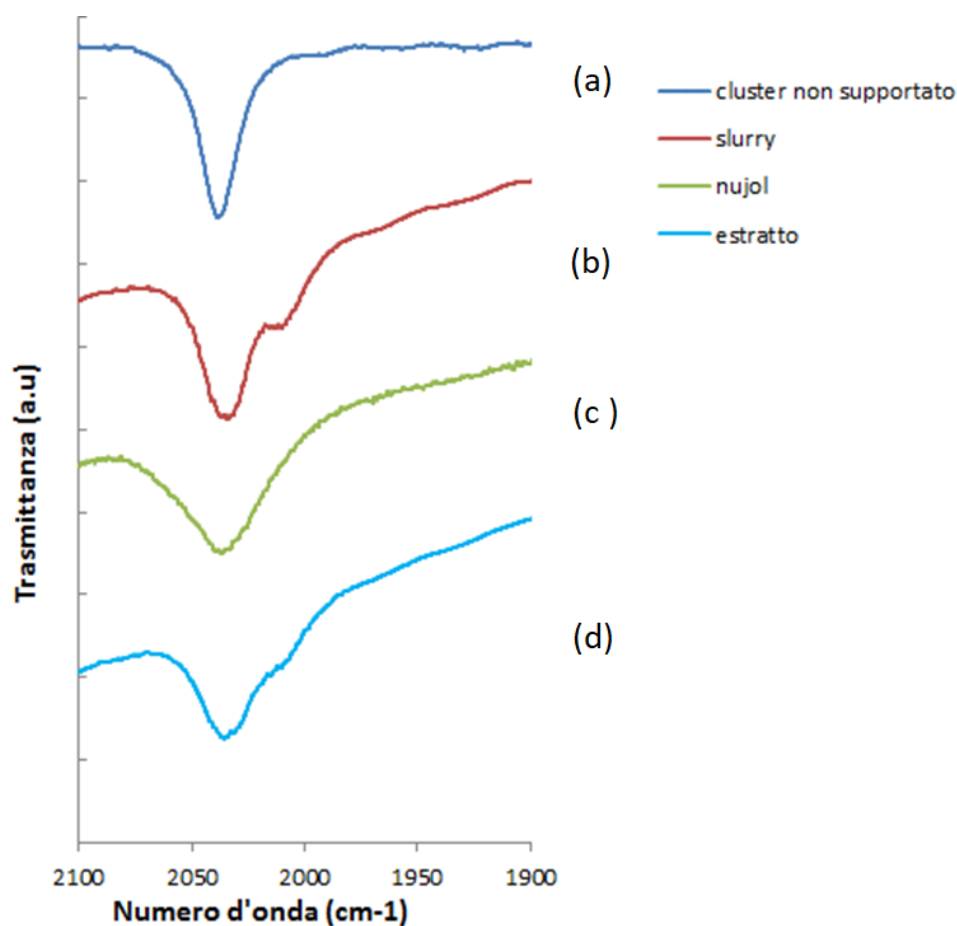


Figura 4-3: Spettri IR registrati nella regione corrispondente alla frequenza di stiramento del CO, a) $[2-Pt_1Sn_1]$ in CH_3CN b) soluzione di CH_3CN dopo essere stata in contatto con la titania (slurry) c) residuo solido ottenuto a seguito della rimozione del solvente (nujol mull) d) estrazione in CH_3CN del residuo solido.

Cluster bimetallico $[PPh_4]_2[Pt_6(CO)_8(SnCl_2)(SnCl_3)_2(PPh_3)_2]^{2-} (Pt_2Sn_1)$

Il cluster carbonilico $[Pt_2Sn_1]$ sciolto in acetonitrile presenta due moti vibrazionale al carbonile di tipo terminale a 2043 e 2028 cm^{-1} e due segnali per i carbonili a ponte doppio (1882 e 1831 cm^{-1}). La presenza minoritaria di un segnale a 2012 cm^{-1} potrebbe essere imputabile alla presenza di $[Pt_6(CO)_6(SnCl_2)_2(SnCl_3)_2(PPh_3)_2]^{2-}$ (figura 4-4 a). Il prodotto supportato non presenta significativi cambiamenti nelle frequenze di vibrazione al carbonile rilevandone la sua stabilità sulla titania (figura 4-4 b). In conclusione, le lievi variazioni visibili nella forma degli spettri sono esclusivamente imputabili ai differenti effetti di natura fisica presenti nelle fasi di impregnazione.

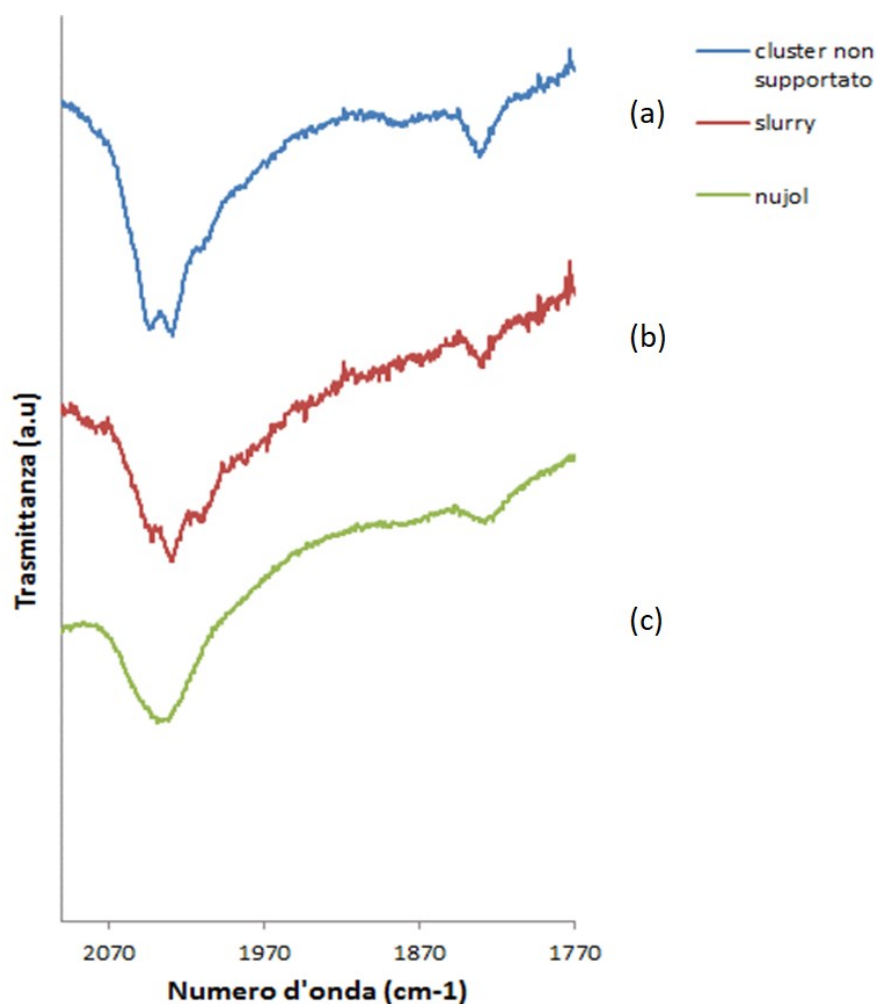
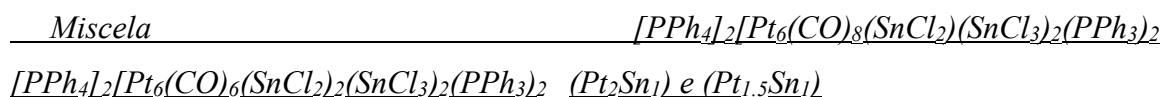


Figura 4-4: Spettri IR registrati nella regione corrispondente alla frequenza di stiramento del CO, a) $[Pt_2Sn_1]$ in CH_3CN b) soluzione di CH_3CN dopo essere stata in contatto con la titania (slurry) c) residuo solido ottenuto a seguito della rimozione del solvente (nujol mull) d) estrazione in CH_3CN del residuo solido.



Lo spettro del cluster in soluzione presenta moti vibrazionali relativi ai carboni terminali e moti associati alla presenza di CO a ponte (figura 4-5 a). Per confronto di questi segnali con quelli presenti in letteratura si è visto che questi picchi indicano la copresenza delle due specie $2-Pt_2Sn_1$ ($2042, 1881, 1829\text{ cm}^{-1}$) e $2-Pt_{1.5}Sn_1$ ($2031, 2013, 1813\text{ cm}^{-1}$). A seguito dell'interazione del cluster con la titania si osserva una diminuzione del numero dei segnali riconducibile alla perdita di due carbonili per unità di cluster (figura 4-5 b). Tale fenomeno è sempre più pronunciato al procedere dell'impregnazione, e diventa quantitativo a seguito dell'allontanamento del solvente per evaporazione sottovuoto (figura 4-5 c,d). Anche in questo caso le variazioni degli spettri durante i vari procedimenti sintetici sembrano non essere collegati alla presenza dell'ossido di titanio.

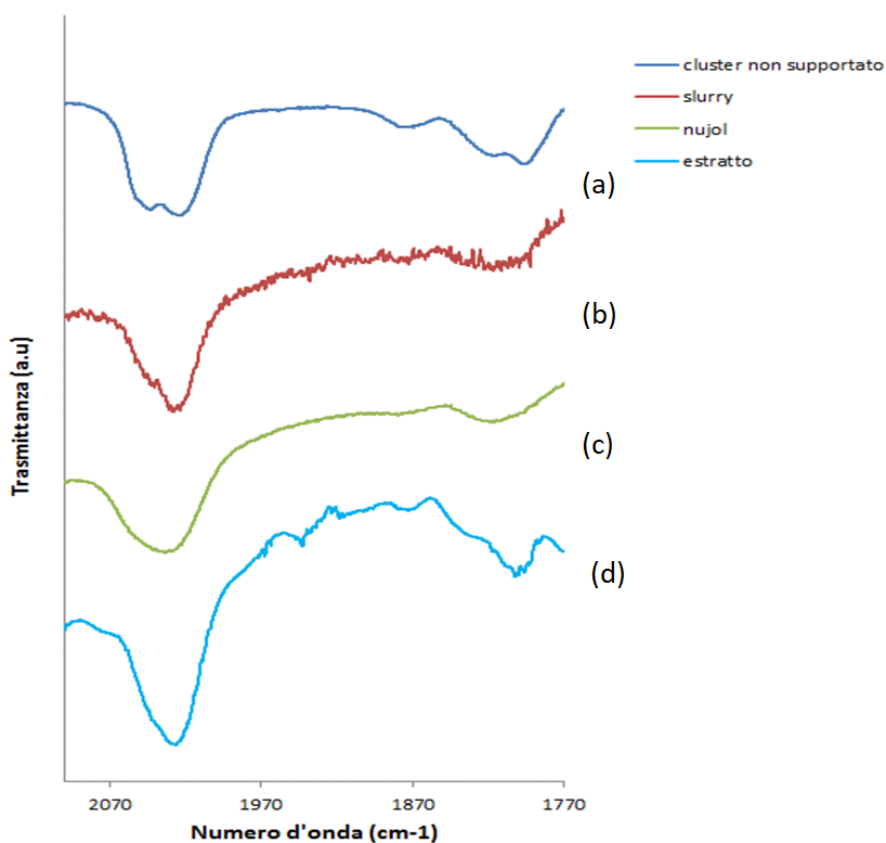


Figura 4-5: Spettri IR registrati nella regione corrispondente alla frequenza di stiramento del CO, a) $2-Pt_2Sn_1$ e del $2-Pt_{1.5}Sn_1$ in CH_3CN b) soluzione di CH_3CN dopo essere stata in contatto con la titania (slurry) c) residuo solido ottenuto a seguito della rimozione del solvente (nujol mull) d) estrazione in CH_3CN del residuo solido.

Cluster bimetallico $[PPh_4]_4[Pt_6(CO)_6(SnCl_2)_2(SnCl_3)_4](Pt_1Sn_1)$

La figura mostra i risultati spettroscopici ottenuti per la specie equimolare effettuando l'impregnazione con una concentrazione doppia. In questo caso anche lo spettro antecedente il processo di impregnazione (figura 4-6 a) mostra l'assorbimento a 2012 cm^{-1} , questo fa pensare che questo segnale sia attribuibile più ad un accidentale ingresso di aria nel sistema che ad un effetto dovuto alla presenza della titania. Effetto che potrebbe essere più evidente nel cluster al 2% rispetto a quello al 4% proprio per motivi di concentrazione. Tuttavia vi è anche la possibilità che si tratti di un riarrangiamento strutturale dovuto a tracce di umidità.

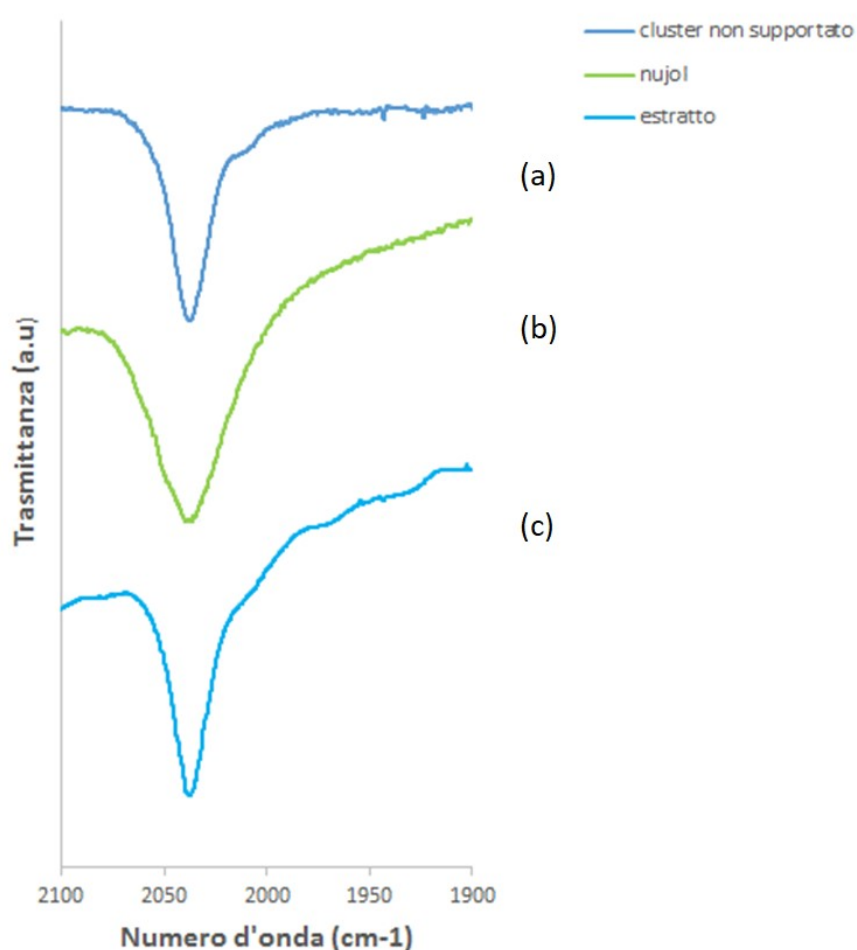


Figura 4-6: Spettri IR registrati nella regione corrispondente alla frequenza di stiramento del CO, a) $4-Pt_1Sn_1$ in acetone b) soluzione di acetone dopo essere stata in contatto con la titania (slurry) c) estrazione in acetone del residuo solido.

Trattamenti termici

Al termine del processo di impregnazione il cluster Pt_1Sn_1 è stato pretrattato all'aria per 2h a 120°C e trattato termicamente fino ad una temperatura di 450°C sotto tre tipi di atmosfere: azoto, idrogeno, aria.

Per ottenere informazioni sulle trasformazioni causate dal trattamento termico, nelle diverse condizioni, è stato condotto uno studio IR, sia per valutare l'efficienza della decomposizione nelle condizioni di temperatura scelte sia per vederne le differenze provocate da un cambiamento dell'atmosfera gassosa ed eventualmente ottimizzare i parametri di trattamento.

In figura 4-7 sono riportati i risultati della caratterizzazione.

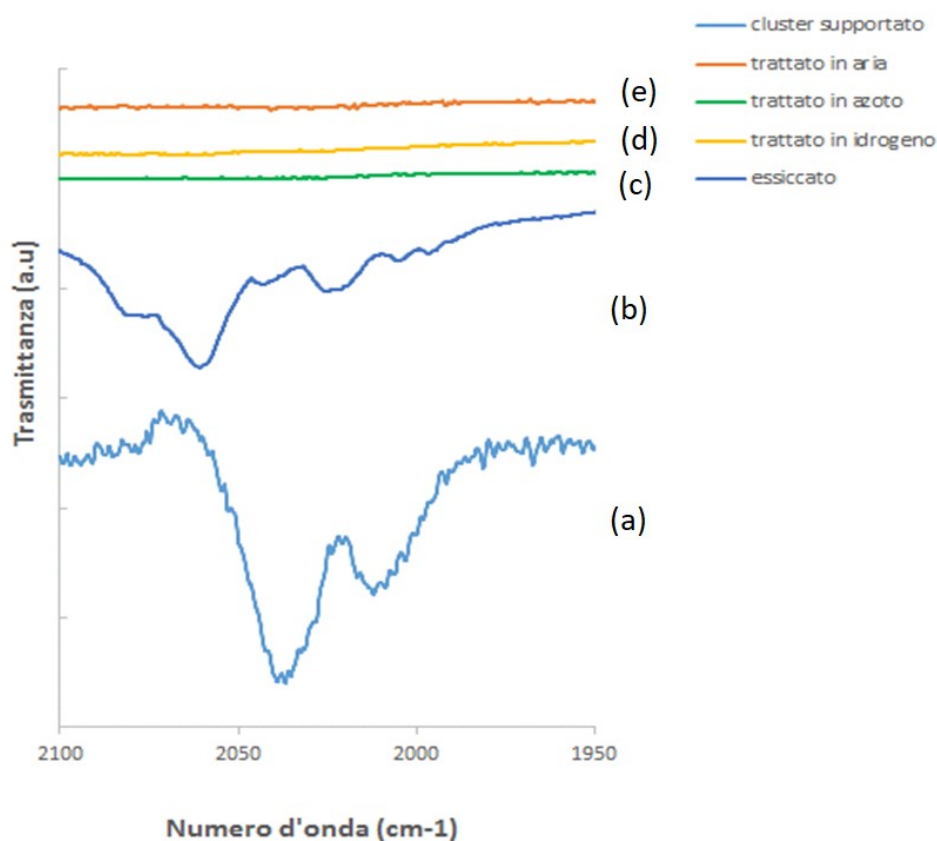


Figura 4-7: Spettri IR registrati nella regione corrispondente alla frequenza di stiramento del CO, a) cluster supportato di partenza $[Pt_1Sn_1]$, b) essiccato c) trattato in azoto d) trattato in idrogeno e) trattato in aria.

L'immagine mostra la presenza di due picchi a 2038 e 2012 cm^{-1} nel cluster ottenuto dal processo di impregnazione sull'ossido (figura 4-7 a).

I due moti vibrazionali sono, il primo, caratteristico della specie non supportata, il secondo, conseguenza di tracce di umidità o dell'ingresso di aria.

In figura 4-7 (b) si può notare uno shift di questi segnali a frequenza maggiori e la presenza di numerosi altri stretching indici della parziale ossidazione della specie, causata dal pretrattamento. Questa informazione è molto importante in quanto sottolinea che a seguito del pretrattamento è ancora presente materiale organico nella struttura del pre-catalizzatore, e mette altresì in evidenza la necessità dell'utilizzo di condizioni più spinte per portare a completezza il processo di decomposizione.

Gli IR ottenuti a seguito del trattamento a 450°C danno un'informazione congruente, ovvero, come si può notare dalla figura 4-7 (c), (d), (e) non sono presenti bande nella regione del CO. Questo significa che a prescindere dalla composizione gassosa dell'atmosfera utilizzata il cluster risulta del tutto decomposto.

4.2.2 Misure di area superficiale

Le misure di area superficiale sono state eseguite per valutare l'effetto della variazione di composizione e del diverso trattamento termico.

In tabella 4-8 vengono riportati i risultati di questa analisi sui catalizzatori e sul solo supporto (TiO₂) per avere un confronto con l'area superficiale del supporto di partenza.

Campione	area superficiale (m ² /g)
Supporto(TiO ₂)	84
2-Pt-P-H ₂	66
2-Pt ₂ Sn ₁ -H ₂	73
2-Pt ₁ Sn ₁ -H ₂	73
2-Pt ₁ Sn ₁ -ess	66
2-Pt ₁ Sn ₁ -N ₂	84

Figura 4-8: valori di area superficiale dei campioni preparati da cluster.

Le misure di superficie ottenute dimostrano che quasi nella totalità dei casi il processo di impregnazione si riflette in un calo dell'area superficiale, calo che risulta più pronunciato in assenza di stagno nel catalizzatore e in mancanza del trattamento a maggiore

temperatura. In ogni caso la presenza dei metalli sembra diminuire moderatamente la porosità del supporto.

4.2.3 Analisi mediante microscopio elettronico in trasmissione (TEM)

Le analisi al microscopio elettronico sono state eseguite sui campioni ottenuti da cluster carbonilici, oggetto principale di studio di questo lavoro.

In particolare l'analisi è stata effettuata sui seguenti campioni:

- 2-Pt-P-H₂ (2% trattato in idrogeno puro)
- 2-Pt₂Sn₁-H₂ (2% trattato in idrogeno puro)
- 2-Pt_{1.5}Sn₁-H₂ (2%trattato in idrogeno puro)
- 2-Pt₁Sn₁-H₂ (2% trattato in idrogeno puro)
- 2-Pt₁Sn₁-ess (2% essiccato)
- 2-Pt₁Sn₁-aria (2% trattato in aria)
- 4-Pt₁Sn₁-H₂ (4% trattato in idrogeno puro)
- 4-Pt₁Sn₁-ess (4% essiccato)

Di seguito sono mostrate alcune immagini TEM e la rispettiva distribuzione statistica dei diametri delle nanoparticelle (da figura 4-9 a 4-17)

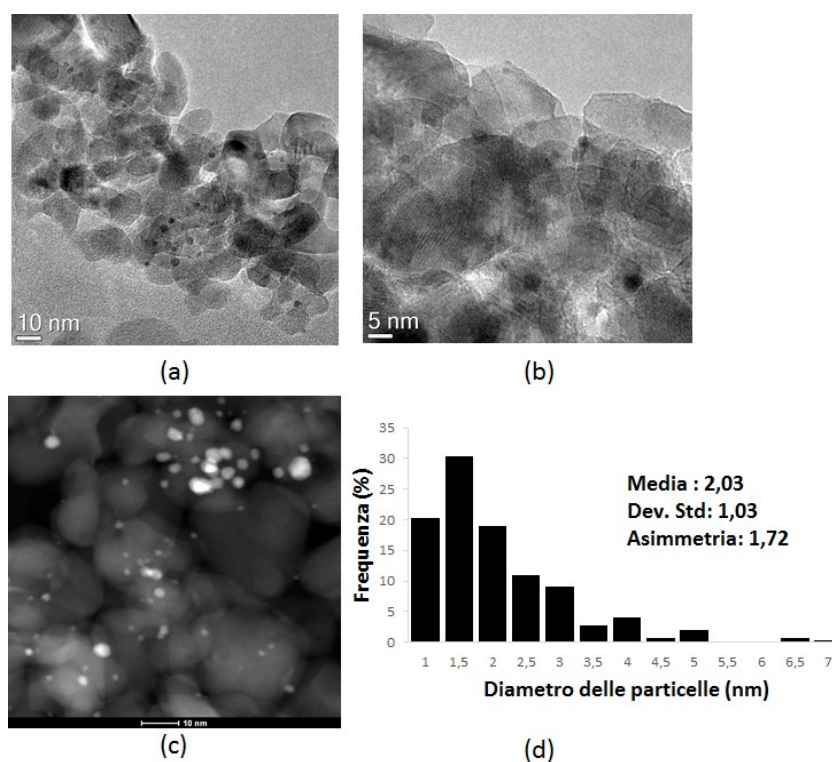


Figura 4-9: a) e b) Immagini TEM del campione 2-Pt-P-H₂ c) immagine STEM d) distribuzione delle particelle.

Il campione monometallico, 2-Pt-P-H₂, mostra una distribuzione dimensionale piuttosto asimmetrica, con valore medio del diametro pari a 2,03nm. Inoltre si denota la presenza di una grande quantità di particelle di piccole dimensioni.

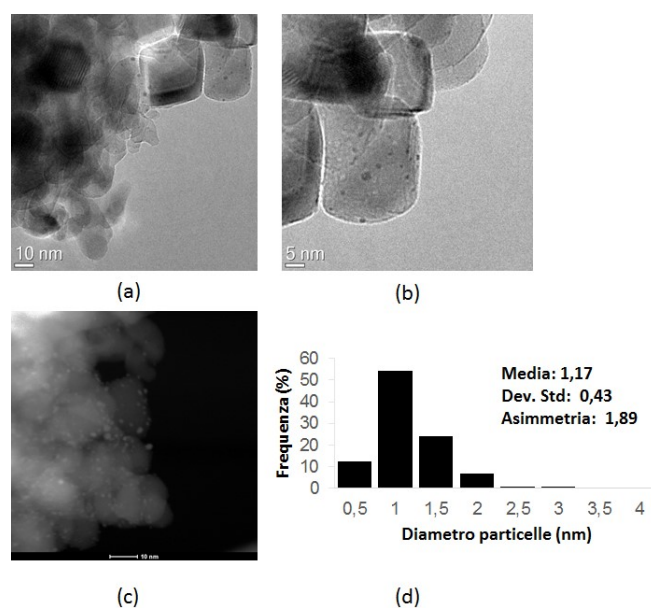


Figura 4-10: a) e b) immagini Tem del campione 2-Pt₂Sn₁-H₂ c) immagine STEM d) distribuzione delle particelle.

Le immagini ottenute dall'analisi del campione bimetallico a maggiore contenuto di platino, 2-Pt₂Sn₁-H₂, mostrano che il diametro varia in un range che va da 0,5 a 3 nm con un valore medio pari a 1,17 nm. In particolare la distribuzione è incentrata sul valore medio e la curva presenta una minore asimmetria rispetto all'andamento precedentemente riportato con il 2-Pt-P-H₂. Va inoltre sottolineato che l'introduzione dello stagno favorisce la formazione di nanoparticelle di dimensioni minori.

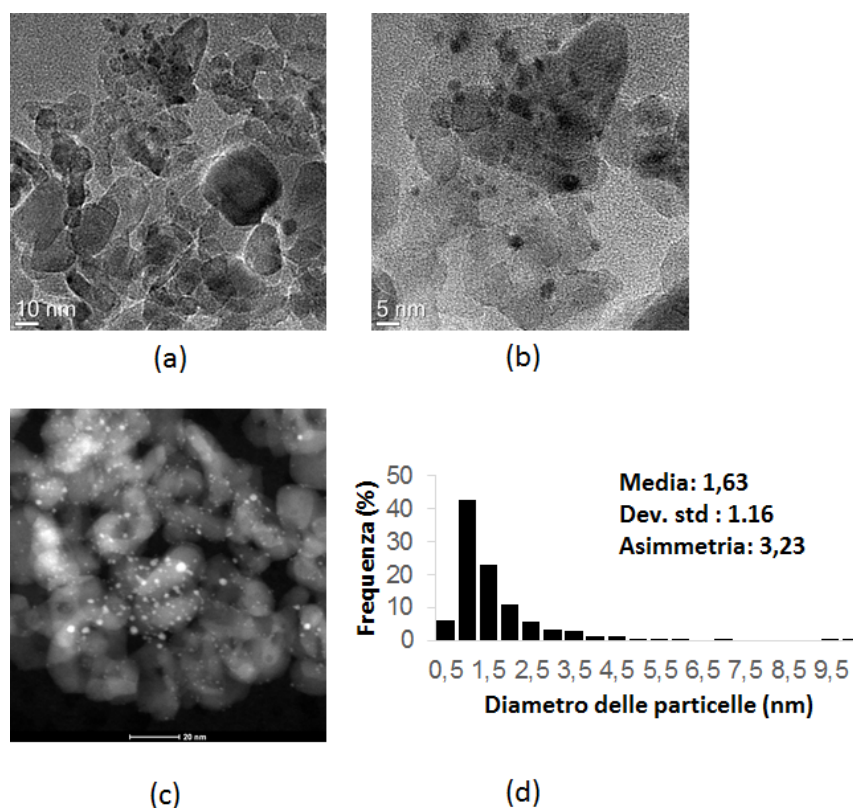


Figura 4-11: a) e b) Immagini TEM del campione 2-Pt_{1,5}Sn₁-H₂ c) immagine STEM e d) distribuzione delle particelle.

Dalle immagini si può notare che per il campione con rapporto molare Pt-Sn pari ad 1.5:1, la distribuzione dimensionale delle particelle risulta piuttosto asimmetrica, infatti osservando il grafico della frequenza in funzione della dimensione delle particelle si nota che il massimo di particelle ha una dimensione molto piccola, intorno al nanometro, ma si evidenziano diverse particelle anche di dimensione piuttosto maggiori, fino 10 nm. L'aggiunta di stagno porta anche in questo caso ad una dimensione inferiore delle particelle metalliche rispetto al Pt monometallico. Tuttavia questo effetto è meno pronunciato che nel caso precedente, infatti il campione a contenuto superiore di platino presenta dimensioni ancora inferiori a quelle riportate in figura 4-11 d).

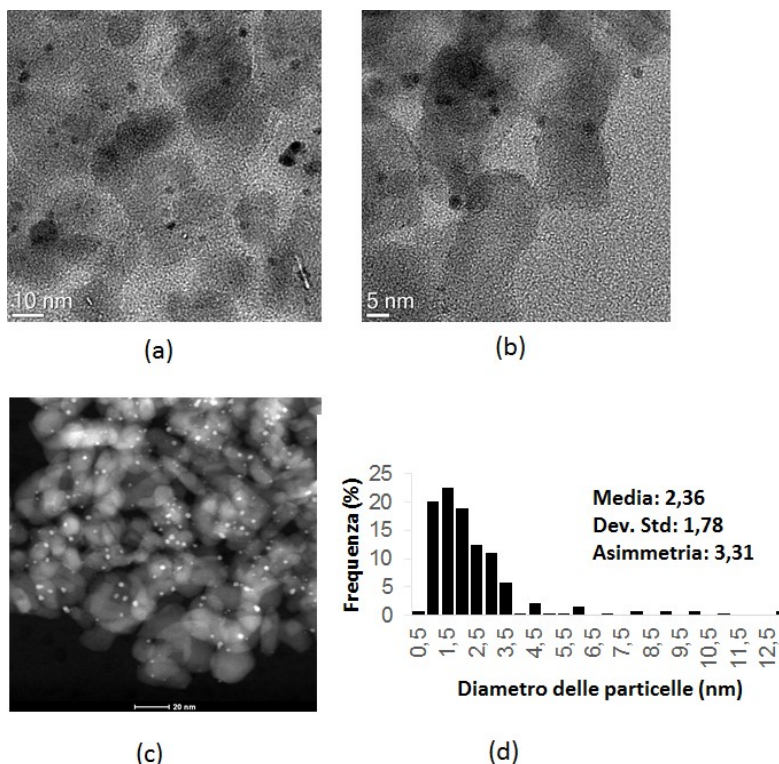


Figura 4-12: a) e b) Immagini TEM del campione 2-Pt₁Sn₁-H₂ c) immagine STEM e d) distribuzione delle particelle.

Il campione 2-Pt₁Sn₁-H₂ trattato in idrogeno presenta una distribuzione dimensionale asimmetrica con dimensione media delle particelle pari a 2,36 nm.

In questo caso l'introduzione dello stagno ha portato all'ottenimento di particelle più grandi rispetto a quelle riscontrate per il Pt monometallico. Questo significa che il rapporto in cui sono presenti i due metalli ha influenza sulla crescita delle particelle, e in particolare che un rapporto platino stagno superiore all'unità porta a particelle di dimensioni inferiori rispetto al Pt monometallico mentre a rapporto unitario si ottengono particelle di dimensioni superiori.

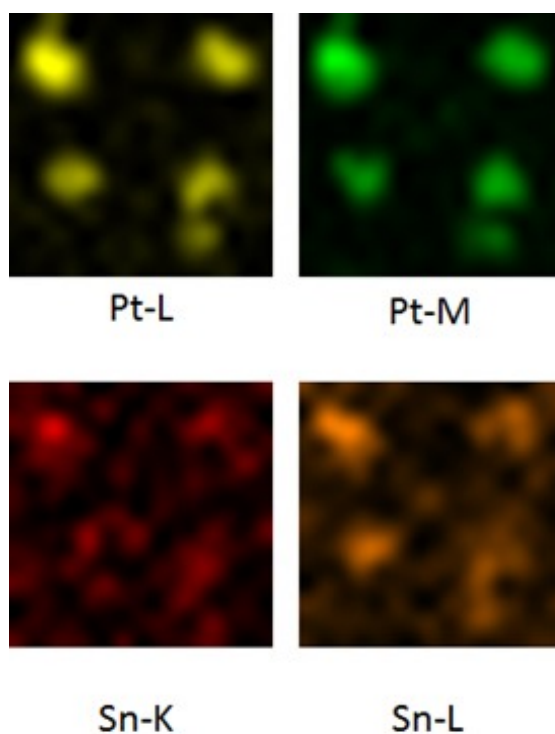


Figura 4-13: mappe elettroniche che mostrano la disposizione dei metalli sul supporto.

Di questo campione è stato possibile anche ottenere mappe elettroniche in cui si può notare che mentre il platino si trova solo in alcune zone del campione, lo stagno ricopre tutto il supporto.

È quindi possibile che lo stagno in parte segreggi dal cluster bimetallico di partenza distribuendosi sul supporto, probabilmente sotto forma di SnO.

Non è tuttavia da escludere la presenza di particelle bimetalliche in quanto le mappe sopra riportate evidenziano la presenza di Sn anche dove è stato rilevato il Pt.

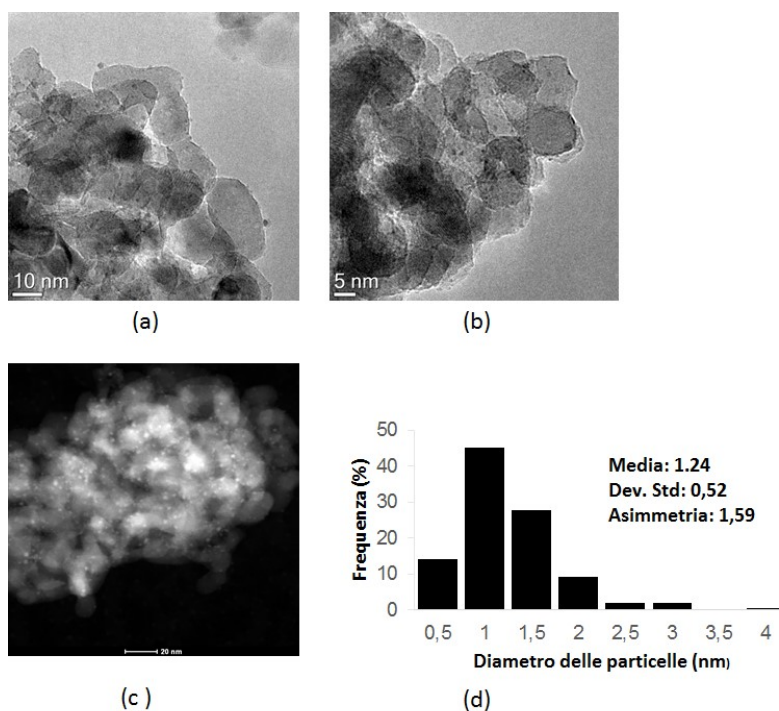


Figura 4-14: a) e b) Immagini TEM del campione 2-Pt₁Sn₁-ess c) immagine STEM e d) distribuzione delle particelle.

Dalla caratterizzazione emerge che il semplice essiccamento del campione equimolare porta a dimensioni molto piccole delle particelle metalliche e ad una distribuzione disomogenea della popolazione sul supporto, ma non è stato possibile ottenere mappe elettroniche attendibili riguardo la locazione delle particelle dei due metalli in quanto il supporto nelle condizioni di analisi non è risultato stabile e tendeva a degradarsi sotto il fascio elettronico.

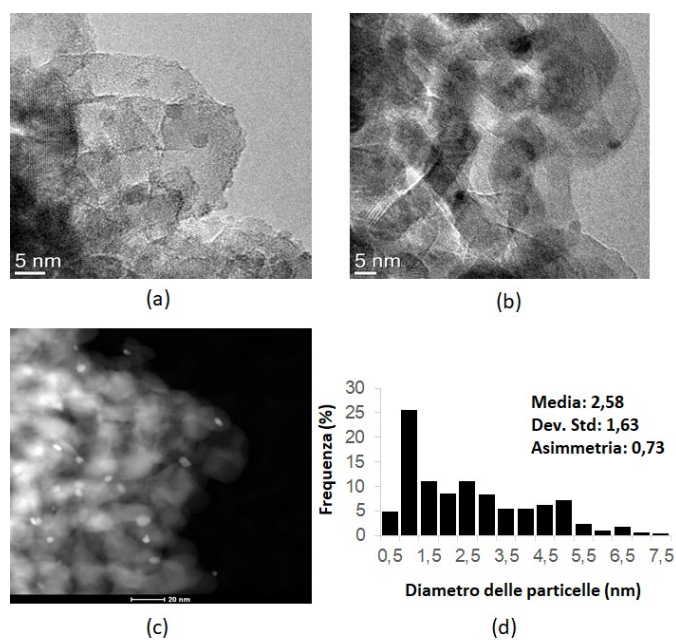


Figura 4-15: a) e b) Immagini TEM del campione 2-Pt₁Sn₁-aria c) immagine STEM e d) distribuzione delle particelle.

Il campione equimolare trattato in aria presenta una dimensione media delle particelle superiore a quella di tutti gli altri campioni analizzati, equivalente a 2,58 nm.

Questo mostra che sia il rapporto in cui sono presenti i due metalli sia l'atmosfera di trattamento ha influenza sulla crescita delle particelle.

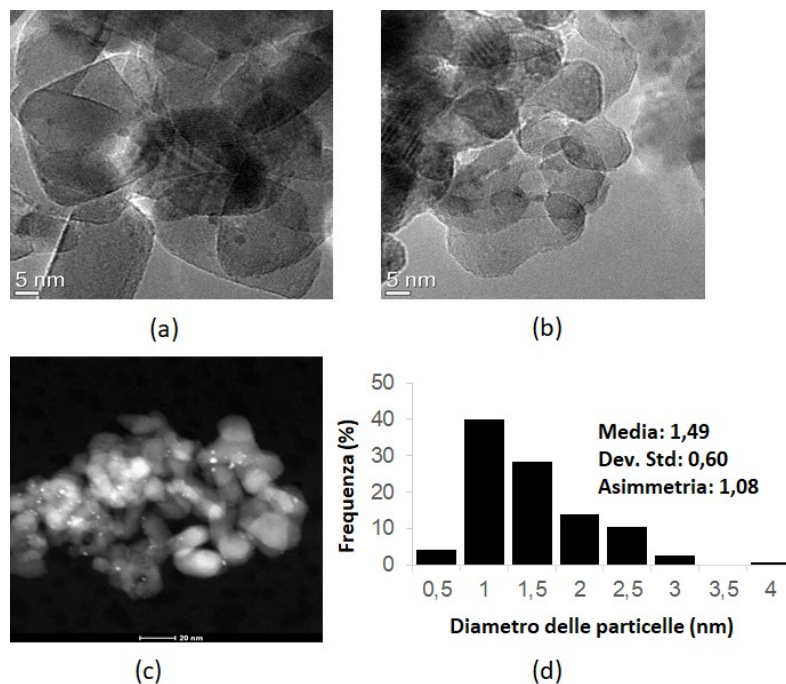


Figura 4-16: a) e b) Immagini TEM del campione 4-Pt₁Sn₁- H₂ c) immagine STEM e d) distribuzione delle particelle.

Il catalizzatore 4-Pt₁Sn₁-H₂ al 4% di carico metallico presenta una distribuzione delle particelle piuttosto diversa rispetto a quella dello stesso campione con carico metallico inferiore.

L'aumento della quantità di metallo presente comporta una diminuzione del diametro medio delle particelle, difatti si rilevano solo un basso numero di particelle di dimensioni confrontabili con quelle dello stesso campione a carico metallico inferiore.

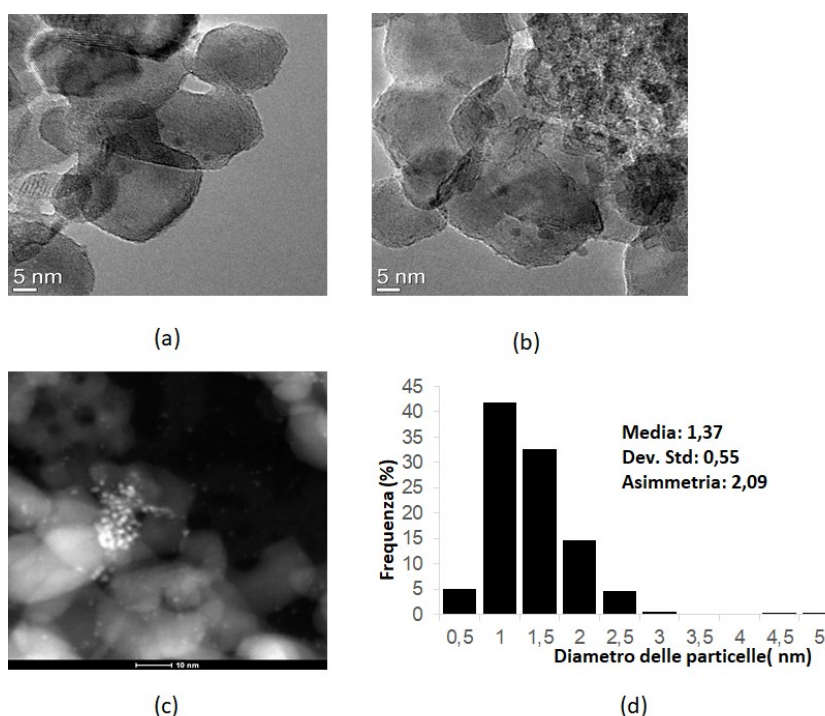


Figura 4-17: a) e b) Immagini TEM del campione 4-Pt1Sn1-ess. c) immagine STEM e d) distribuzione delle particelle.

Dalla caratterizzazione del campione a maggiore contenuto metallico emerge che a seguito dell'essiccamento le particelle mantengono dimensioni con media equivalente a 1,37 nm, dimensioni confrontabili e leggermente superiori rispetto allo stesso campione con carico metallico inferiore.

Inoltre come nel confronto effettuato fra catalizzatori con carico del 2%, anche in questo caso si conferma un aumento delle dimensioni, seppure ridotto, trattando il campione in idrogeno piuttosto che per semplice essiccamento.

Il risultato dell'analisi statistica effettuata su ogni campione ha reso possibile vedere come variano le dimensioni medie al variare della composizione e al variare del trattamento termico. In tabella 4-2 si riportano le dimensioni medie delle particelle ottenute per ciascun campione analizzato

Campione	Carico metallico su TiO ₂	Trattamento termico	Diametro medio (nm)
2-Pt-P-H ₂	2%	H ₂	2,03
2-Pt ₂ Sn ₁ -H ₂	2%	H ₂	1,17
2-Pt _{1,5} Sn ₁ -H ₂	2%	H ₂	1,63
2-Pt ₁ Sn ₁ -H ₂	2%	H ₂	2,36
2-Pt ₁ Sn ₁ -aria	2%	aria	2,58
2-Pt ₁ Sn ₁ -ess	2%	essiccamento	1,24
4-Pt ₁ Sn ₁ -H ₂	4%	H ₂	1,49
4-Pt ₁ Sn ₁ -ess	4%	essiccamento	1,37

Tabella 4-2: Risultati delle analisi statistiche relative a campioni di diversa composizione

4.2.4 Analisi TPR

Sui catalizzatori ottenuti da cluster carbonilici sono stati acquisiti i profili di riduzione in programmata di temperatura (TPR) al fine di identificare le specie presenti sul supporto ed, eventualmente, investigarne la tipologia di interazione.

Lo studio è stato effettuato su materiali a diverso rapporto Pt:Sn (figura 4-18) per verificare l'effetto dello Sn sullo stato di ossidazione del Pt a seguito del trattamento a 450°C in H₂; a questa analisi, si è affiancato lo studio dell'effetto del trattamento termico sul catalizzatore a rapporto molare [Pt]/[Sn]=1 (figura 4-19 e 4-20).

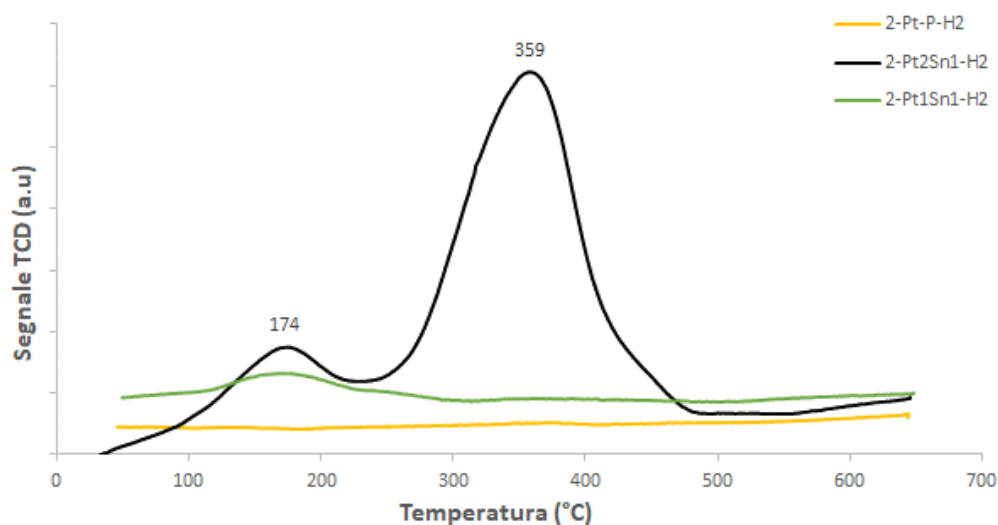


Figura 4-18: H₂-TPR su catalizzatori diverse composizione.

Dall'immagine si può innanzitutto notare che i profili TPR sono influenzati dall'addizione di stagno e dalla quantità aggiunta, e che dunque esiste un'interazione fra i due metalli.

In particolare, analizzando gli andamenti dei tre catalizzatori a diverso rapporto molare, si può notare per il platino tal quale l'assenza di picchi di riduzione, che può essere dovuta sia al fatto che il platino ha già subito un trattamento di riduzione sia alla sua rapidità di riduzione anche in condizioni inferiori allo zero, che quindi non possono essere rilevate nelle condizioni standard a cui è stata effettuata l'analisi.

Per quanto concerne il catalizzatore a rapporto molare $[Pt]/[Sn]=2$ si possono distinguere due picchi di riduzione a 174°C e 359°C , che confrontati con la letteratura sembrerebbero indicare, Il primo, la presenza di specie Pt-O-Sn, in cui il PtO viene ridotto a Pt mentre lo SnO_2 viene ridotto a SnO, mentre il secondo la successiva riduzione dello SnO a Sn^0 .³

Si può dunque dire che la presenza del platino induca la riduzione degli ossidi di stagno attraverso fenomeni di spillover e che d'altra parte lo stagno attenui la riduzione del platino spostandola a più alte temperature.

Dunque la riduzione dello stagno in catalizzatori Pt/Sn è funzione del rapporto molare.

Per quanto riguarda invece lo studio effettuato per indagare le variazioni indotte dal differente trattamento termico si può notare (figura 4-19, 4-20) che la maggior parte dei catalizzatori trattati in differente atmosfera gassosa presenta due picchi, che come indicato in precedenza sono relativi alla riduzione di specie ossidate Pt-O-Sn e alla riduzione del SnO a Sn^0 .

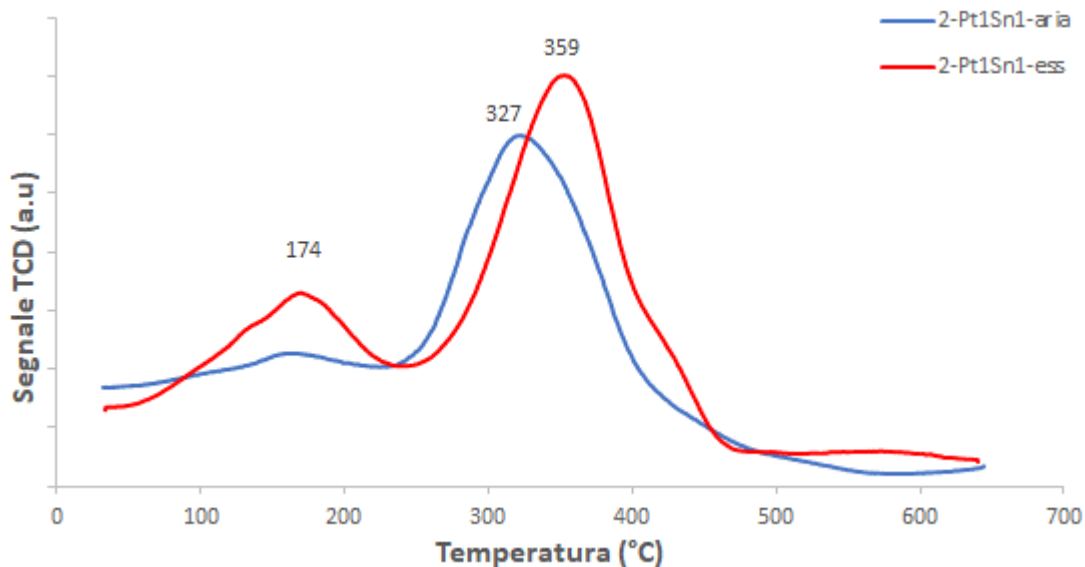


Figura 4-19: H₂-TPR su catalizzatore 2-Pt1Sn1 dopo essiccamento e dopo calcinazione in aria.

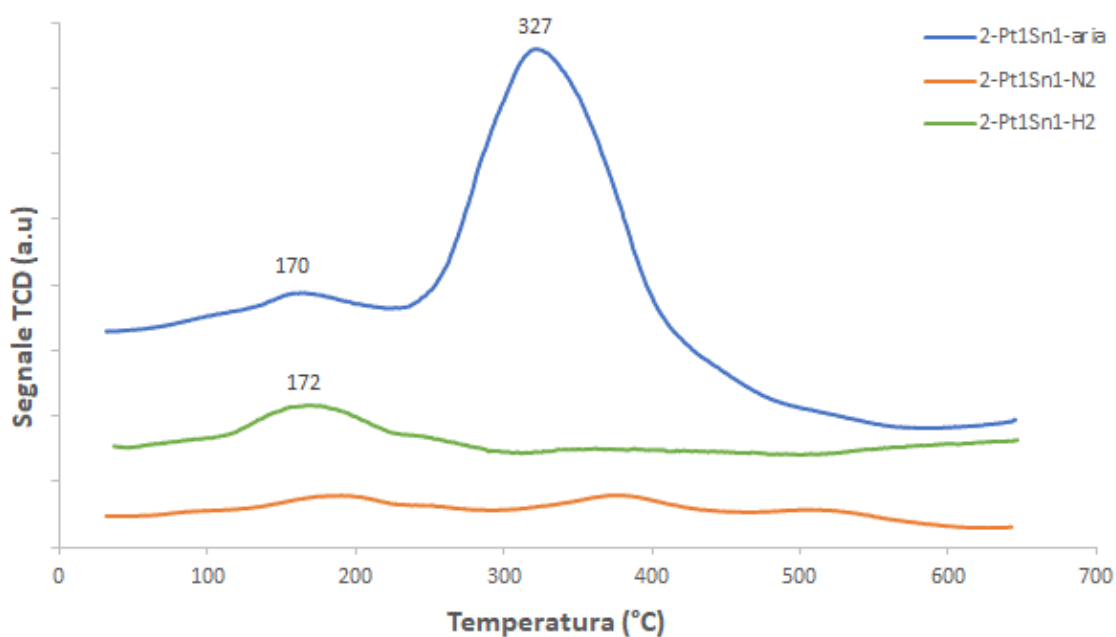


Figura 4-20: H₂-TPR su catalizzatori che hanno subito diverso trattamento termico, in atmosfera diversa :aria, azoto, idrogeno.

Dell'andamento grafico è soprattutto da evidenziare la differenza nell'intensità dei picchi dei catalizzatori trattati in condizione ossidanti rispetto a quelli trattati in condizione riducenti, difatti i picchi del catalizzatore 2-Pt1Sn1 trattato in aria ed essiccato sono molto più intensi del trattato in idrogeno ed azoto.

Le differenze nei massimi di temperatura fra il catalizzatore trattato per semplice essiccamento e il trattato in aria potrebbe essere imputabili alle specie organiche ancora presenti sulla superficie dell'essiccato. Difatti come mostrato dallo studio IR condotto a seguito dei trattamenti termici il catalizzatore 2-Pt₁Sn₁ dopo l'essiccamento non risulta ancora decomposto. Dunque si potrebbe pensare che queste specie ostacolano i fenomeni di spillover fra platino e stagno spostando la temperatura di riduzione a valori maggiori.

4.2.5 Analisi XRD

Dei catalizzatori ottenuti da cluster carbonilici sono stati acquisiti i diffrattogrammi per la valutazione delle fasi presenti. In particolare si è voluto verificare l'effettiva formazione di SnO ipotizzata dalle immagini TEM, ma a causa del basso carico metallico non è stato possibile visualizzare i riflessi delle specie presenti.

Per questo motivo si è deciso di ripetere l'analisi sul campione 4-Pt₁Sn₁-H₂ con carico metallico del 4% (figura 4-21).

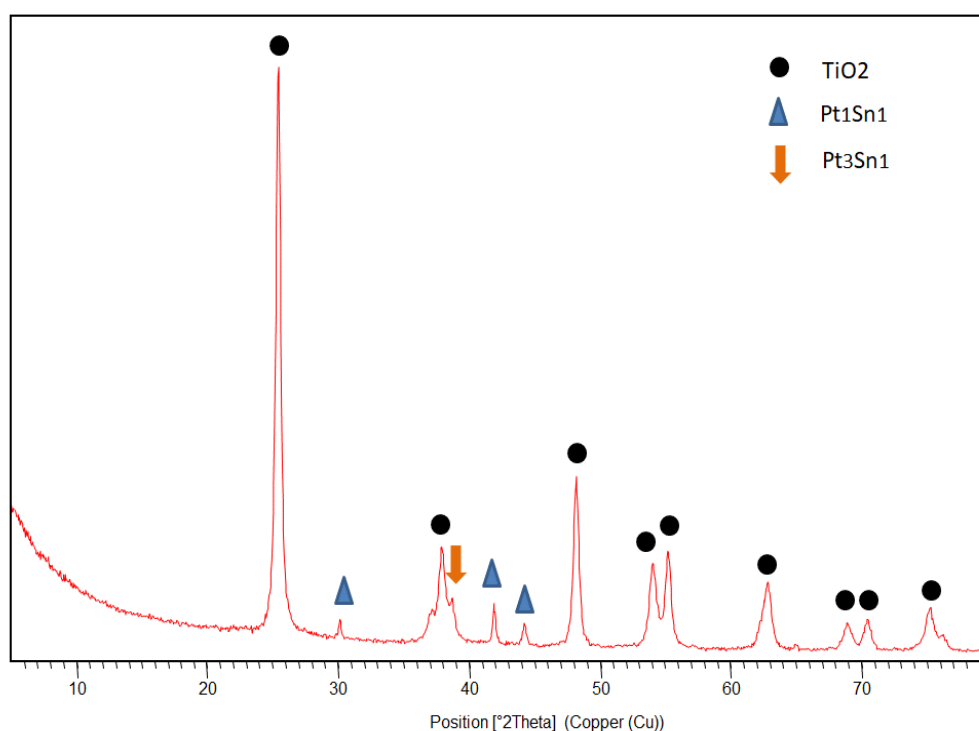


Figura 4-21: Diffrattogramma del catalizzatore 4-Pt₁Sn₁-H₂.

Dal pattern ottenuto è stato possibile identificare, per confronto con la letteratura, oltre ai riflessi caratteristici del supporto (titania anafase), deboli riflessi dovuti alla presenza di

due leghe: Pt_1Sn_1 e Pt_3Sn_1 con riflessi rispettivamente ad angoli di $2\theta = 30.2$; 41.8 , 44.3 e $2\theta = 38.9$.⁴ D'altra parte anche in questo caso non è stato possibile confermare la formazione di SnO , ma questa tecnica non ci permette comunque di escludere completamente la presenza di composti di stagno in quanto gli ossidi formati potrebbero avere forma amorfa oppure potrebbero essere troppo poco concentrati e molto dispersi per essere rilevati.

4.3 Prove catalitiche

4.3.1 Introduzione

Le prime prove catalitiche, sono state condotte per capire quali fossero le migliori condizioni di reazione, utilizzando a questo scopo il catalizzatore trattato in idrogeno, 2-Pt₁Sn₁-10H₂.

A seguito di questo studio preliminare il campione 2-Pt₁Sn₁ è stato diviso in aliquote sottoposte a trattamento termico con diverse atmosfere (N₂, aria, H₂) al fine di valutare l'influenza dell'atmosfera di trattamento sull'attività catalitica.

È stato inoltre verificato se a seguito del trattamento vi fosse ancora cloro nel sistema, derivato dai sali metallici precursori, e quale fosse la sua influenza.

Successivamente sono stati eseguiti ulteriori studi sul tempo di reazione ed è stato indagato l'effetto del PH, utilizzando i due catalizzatori risultati più attivi, in presenza di NaOH e Na₂CO₃.

Sono poi stati confrontati campioni a diverso contenuto di stagno per valutare l'effetto di composizione sull'attività catalitica e infine si è condotto un confronto fra catalizzatori ottenuti da diverse preparazioni per valutare se vi fossero differenze legate al metodo sintetico.

4.3.2 Ottimizzazione delle condizioni di reazione

Inizialmente le condizioni di reazione sono state scelte da letteratura per vedere un primo comportamento del sistema bimetallico Pt-Sn nelle condizioni standard e poterlo confrontare con gli altri sistemi catalitici utilizzati per l'ossidazione dell'HMF in fase liquida.

Le prove catalitiche sono dunque state condotte a 10 bar e 70°C per 4 h e 6 h⁵ con un catalizzatore equimolare Pt-Sn trattato in flusso di idrogeno (Tabella 4-3).

campione	Condizioni di reazione	conversione	Resa DFF	Resa HMFCA	Resa FFCA	Resa FDCA
2-Pt ₁ Sn ₁ -10H ₂	10 bar 70°C 4h	17	8	3	6	0
2-Pt ₁ Sn ₁ -10H ₂	10 bar 70°C 6h	21	10	3	8	0

Tabella 4-3: Confronto dell'attività catalitica del campione Pt₁Sn₁ 10H₂ a diversi tempi di reazione.

Dai dati riportati in tabella si vede che il campione 2-Pt₁Sn₁-10H₂ risulta attivo nella reazione di ossidazione dell'HMF anche in assenza di base. Tuttavia la conversione ottenuta è bassa e non si osserva un miglioramento significativo dell'attività catalitica all'aumentare del tempo di reazione, come si può notare anche dalla figura 4-22 che riporta l'andamento di rese e conversione in funzione del tempo di reazione.

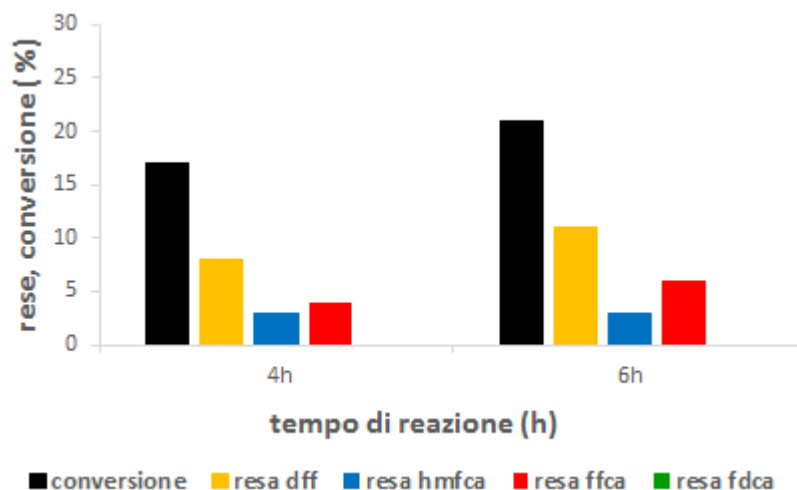


Figura 4-22: Rese e conversione in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore trattato in H₂. Condizioni di reazione: 10 bar O₂, 70 °C, HMF : Metallo totale=50.

Dall'immagine riportata si vede che i principali prodotti formati sono DFF e FFCA; l'HMFCa è presente in piccole quantità e l'FDCA non viene prodotto.

La prova condotta a tempi diversi dà anche indicazioni sul cammino di reazione seguito; osservando i valori di resa dei due intermedi, DFF ed HMFCa, si nota che mentre il primo aumenta il secondo non varia e questo suggerisce che durante l'ossidazione dell'HMF si formi prevalentemente DFF e da questa FFCA, contrariamente a quanto accade con altri sistemi in cui è presente NaOH nell'ambiente di reazione^{6,7}

Dopo aver indagato l'effetto del tempo si è studiato l'effetto della temperatura. In tabella 4-4 e in figura 4-23 si riportano i risultati catalitici ottenuti variando la temperatura al tempo risultato migliore nella prova precedente.

campione	Condizioni di reazione	conversione	Resa DFF	Resa HMFCA	Resa FFCA	Resa FDCA
2-Pt ₁ Sn ₁ -10H ₂	10 bar 70°C 6h	21	10	3	8	0
2-Pt ₁ Sn ₁ -10H ₂	10 bar 90°C 6h	34	13	3	16	2
2-Pt ₁ Sn ₁ -10H ₂	10 bar 110°C 6h	57	16	3	31	7

Tabella 4-4: Risultati catalitici ottenuti a diverse temperature utilizzando lo stesso catalizzatore, 2-Pt₁Sn₁-10H₂.

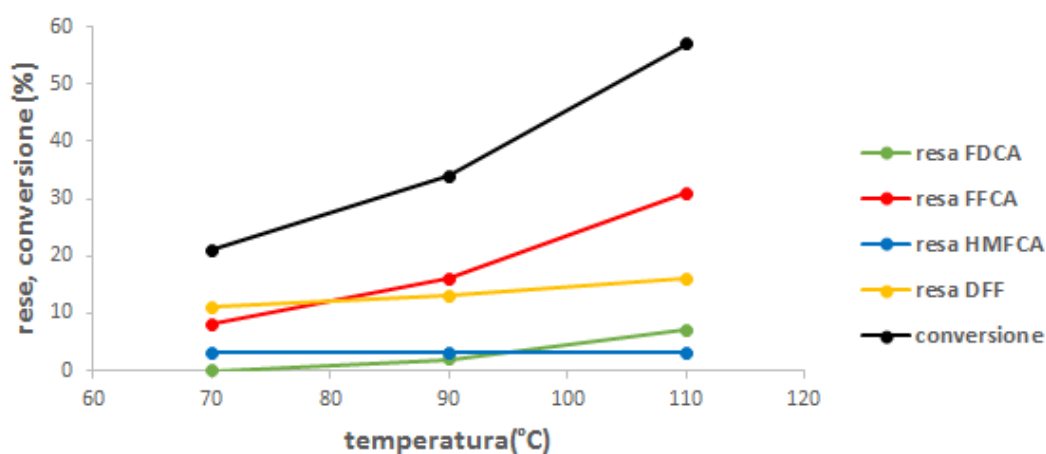


Figura 4-23: Rese e conversione in funzione della temperatura per il catalizzatore 2-Pt₁Sn₁-10H₂. Condizioni di reazione: 10 bar di O₂, 6h, HMF : Metallo totale=50.

Dai dati riportati si può vedere che all'aumentare della temperatura si ha un aumento della conversione e delle rese, ad eccezione della resa di HMFCA che rimane costante.

La temperatura ha quindi un effetto significativo sulla formazione di FFCA ma non sulla reazione consecutiva che porta all'ottenimento del prodotto FDCA, presente ancora in basse rese. Inoltre la formazione di HMFCA non viene incrementata con l'aumento della temperatura di reazione confermando ancora una volta che nelle condizioni utilizzate la conversione di HMF a DFF è favorita.

Queste prime prove catalitiche hanno permesso l'identificazione delle migliori condizioni di tempo e temperatura che d'ora in avanti saranno utilizzate per tutti i sistemi (110°C per 6 h).

4.3.3 Studio dell'influenza del trattamento termico

Tutti i sistemi, prima sono stati essiccati a 120°C, poi sottoposti al trattamento ad alta temperatura in diverse atmosfere (N₂, aria, H₂).

Va inoltre evidenziato che il trattamento in idrogeno è stato eseguito a differenti flussi, ovvero sia utilizzando idrogeno in miscela sia puro, per valutare l'influenza della riduzione sul sistema.

Le condizioni a cui sono stati eseguiti i trattamenti effettuati sui campioni sono riassunte in tabella 4-5.

campione	Trattamento
2-Pt ₁ Sn ₁ - ess	Essiccato 2h a 120°C 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ - aria	Essiccato 2h a 120°C Calcinato in aria a 450°C 1 h 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ - N₂	Essiccato 2h a 120°C Trattato in N ₂ a 450°C 1 h 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ - 10H₂	Essiccato 2h a 120°C Ridotto in H ₂ a 450°C 1 h Flusso 10ml/min H ₂ 2°C/min
2-Pt ₁ Sn ₁ - H₂	Essiccato 2h a 120°C Ridotto in H ₂ a 450°C 1 h Flusso 100ml/min H ₂ 2°C/min

Tabella 4-5: Descrizione dei diversi trattamenti termici effettuati sul campione equimolare

A seguito del trattamento termico i campioni sono stati testati nella reazione di ossidazione dell'HMF e confrontati fra loro nelle migliori condizioni ottenute nelle precedenti prove (tabella 4-6).

campione	Condizioni di reazione	conversione	Resa DFF	Resa HMFCA	Resa FFCA	Resa FDCA
2-Pt ₁ Sn ₁ -ess	10 bar 110°C 6h	22	9	3	9	1
2-Pt ₁ Sn ₁ -aria	10 bar 110°C 6h	24	13	2	8	1
2-Pt ₁ Sn ₁ -N ₂	10 bar 110°C 6h	60	20	2	32	5
2-Pt ₁ Sn ₁ -10H ₂	10 bar 110°C 6h	57	16	3	31	7
2-Pt ₁ Sn ₁ -H ₂	10 bar 110°C 6h	68	14	2	39	13

Tabella 4-6: Risultati catalitici ottenuti utilizzando il catalizzatore a rapporto molare [Pt]/[Sn]=1, trattato in differenti atmosfere gassose.

I dati mostrano un'analogia nella risposta catalitica dell'essiccato e del calcinato, analogia peraltro presente anche nell'atmosfera utilizzata durante il loro trattamento: essi vengono infatti entrambi trattati in condizioni ossidanti.

Una corrispondenza si nota anche fra il trattato in azoto e il tratto in idrogeno, in quanto restituiscono risultati simili sia in termini di conversione che di resa di tutti i prodotti, come si può vedere anche dalla figura 4-24.

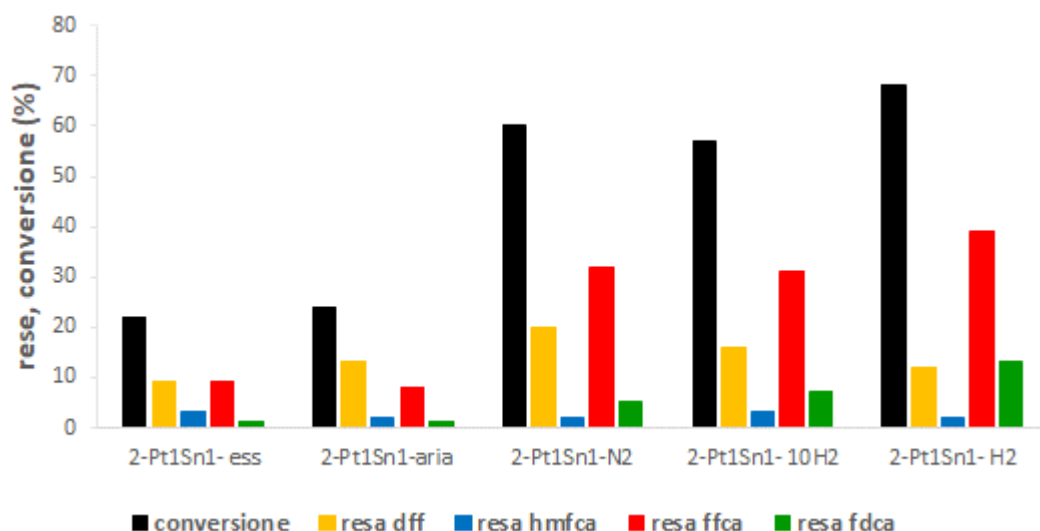


Figura 4-24: Rese e conversione per il catalizzatore Pt1Sn1 che ha subito diverso trattamento termico.

Condizioni di reazione: 10 bar di O₂, 6 h , HMF : Metallo totale=50.

L'immagine riportata mette in evidenza che il massimo di conversione si ha per il sistema idrogenato trattato a maggiore flusso di idrogeno (2-Pt₁Sn₁-H₂); inoltre questo catalizzatore converte circa il triplo rispetto sia all'essiccato che al calcinato. L'unico risultato comune a tutti i sistemi riguarda la produzione di HMFCA, che in assenza di base continua a formarsi solo in quantità minime a prescindere dal trattamento termico effettuato.

Per quanto riguarda i due campioni trattati a diverso flusso di idrogeno non ci sono sostanziali differenze, all'aumentare del flusso di idrogeno aumentano conversione e rese, ma l'incremento di attività catalitica non è così rilevante se si considera che viene utilizzata una quantità di idrogeno enormemente maggiore.

L'ottenimento di dati migliori ha portato a preferire comunque il trattamento a flusso maggiore.

I risultati ottenuti dimostrano che il trattamento termico migliora le prestazioni catalitiche e questo trova spiegazione nello stato di ossidazione del sistema bimetallico e nella caratterizzazione TEM. Tuttavia nonostante il campione essiccato presenti particelle di dimensioni inferiori rispetto al campione trattato in idrogeno, questa caratteristica sembra meno importante rispetto al tipo di trattamento termico.

I campioni, essiccato e calcinato, vengono trattati in condizioni ossidanti, per l'essiccato queste condizioni vengono mantenute ad una temperatura di 120°C per 2 ore mentre per il calcinato si effettua una rampa termica fino ad arrivare a 450°C ed il ciclo dura circa 5 ore.

Le differenze, di tempo e di temperatura, non sembrano però rilevanti, infatti la risposta catalitica risulta pressochè simile, invece spostandosi da condizioni ossidanti a riducenti i dati cambiano in modo significativo.

Al termine di questo studio si è deciso di effettuare per tutti i sistemi il trattamento termico in atmosfera di idrogeno puro. Tuttavia prima di condurre ulteriori studi si è voluto verificare se al termine del trattamento in temperatura il cloro restasse nel sistema, poiché introdotto durante la sintesi del cluster bimetallico come sale stannico.

Per verificare la presenza del cloro è stato effettuato un test di cloruri utilizzando il nitrato d'argento e si è operato nel seguente modo:

Un' aliquota del campione, trattato con un flusso di 100ml/min di H₂, è stata posta su un filtro ceramico mentre sul fondo di una beuta codata è stata addizionata una piccola quantità di argento nitrato in un minimo volume di acqua, accortezza dovuta alla bassa carica metallica supportata.

Nel momento in cui il catalizzatore posto sul filtro è stato lavato con circa 3-4 mL di acqua, si è osservato un cambiamento nella colorazione delle acque filtrate, ovvero sono diventate torbide, dimostrando la presenza di cloro. L'intorbidimento è dovuto infatti alla formazione di argento cloruro.

Il catalizzatore è stato lavato fino a completa eliminazione del cloro ed è stato testato in reazione e di seguito messo a confronto con lo stesso tipo di catalizzatore a cui non è stato effettuato il trattamento di lavaggio (tabella 4-7).

campione	Condizioni di reazione	conversione	Resa DFF	Resa HMFCA	Resa FFCA	Resa FDCA
2-Pt ₁ Sn ₁ - H ₂	10 bar 110°C 6h	68	14	2	39	13
2-Pt ₁ Sn ₁ - H ₂ lavato	10 bar 110°C 6h	47	13	2	26	6

Tabella 4-7: Risultati catalitici ottenuti utilizzando il catalizzatore equimolare con il cloro e a seguito del lavaggio

Dai dati catalitici è emerso che il catalizzatore non lavato è caratterizzato da più alte rese e conversione (figura 4-25).

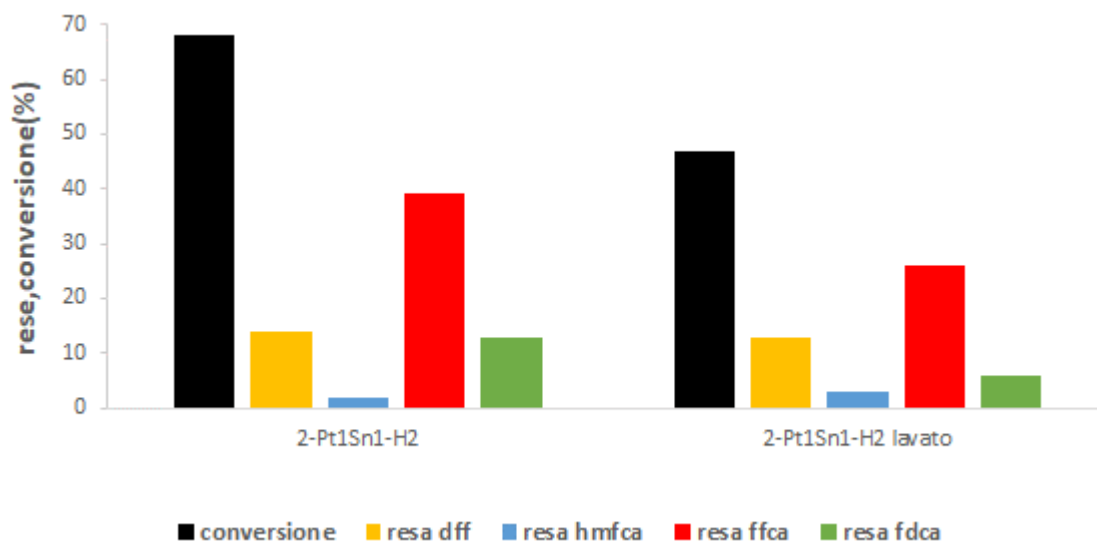


Figura 4-25: Rese e conversione per il catalizzatore Pt1Sn1 con il cloro e dopo il lavaggio. Condizioni di reazione: 10 bar di O₂, 6 h, HMF : Metallo totale=50.

L'immagine mette in evidenza l'influenza positiva del cloro sia sulla reazione che da DFF porta ad FFCA sia sulla consecutiva conversione di quest ultimo in FDCA. Questo effetto è probabilmente da ricondursi alle capacità di dispersione del cloro.

Di seguito si è deciso di approfondire lo studio riguardo il tempo di reazione utilizzando questa volta il catalizzatore trattato in azoto, poiché gli studi precedenti hanno sia messo in evidenza una maggiore attività catalitica del trattato in idrogeno sia la similitudine nella reattività di questi due catalizzatori.

Dunque si è voluto osservare più nel dettaglio quanto il tempo incida sulla conversione, spingendosi a tempi molto maggiori delle precedenti prove e alla temperatura risultata migliore durante gli studi di questo parametro (tabella 4-8)

Campione	Condizioni di reazione	conversione	Resa DFF	Resa HMFCA	Resa FFCA	Resa FDCA
2-Pt ₁ Sn ₁ -N ₂	10 bar 110 °C 4h	48	21	2	22	3
2-Pt ₁ Sn ₁ -N ₂	10 bar 110 °C 6h	60	20	2	32	5
2-Pt ₁ Sn ₁ -N ₂	10 bar 110°C 17h	79	15	2	47	15

Tabella 4-8: Risultati catalitici ottenuti a diverse temperature utilizzando lo stesso catalizzatore, 2-Pt₁Sn₁-N₂

I dati di questa prova sono stati riportati anche in grafico, sia in termini di rese per rendere maggiormente visibile l'andamento dei risultati (figura 4-26), sia in termini di selettività per permettere una migliore visualizzazione del meccanismo di reazione (figura 4-27).

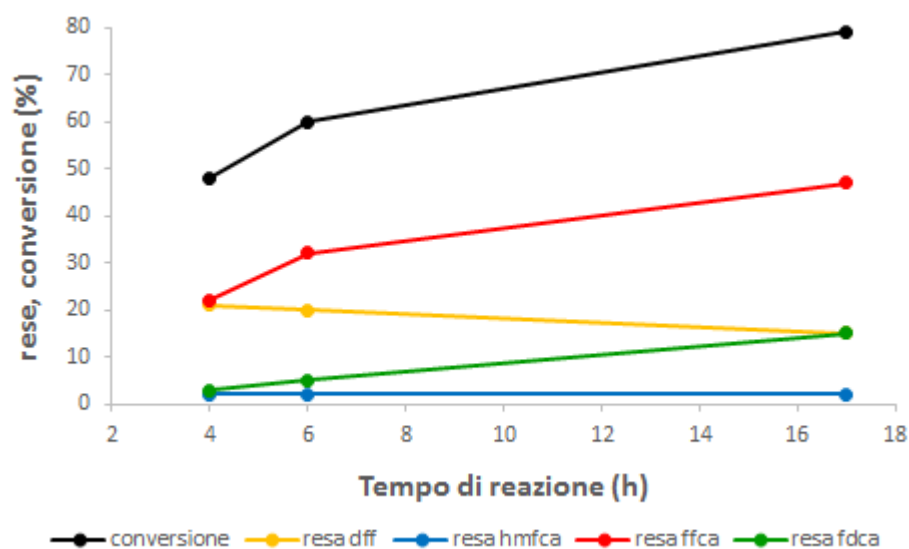


Figura 4-26: Rese e conversione in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore 2-Pt₁Sn₁-N₂. Condizioni di reazione: 10 bar di O₂, 110 °C, HMF: Metallo totale=50.

Dagli andamenti riportati in figura 4-26 si può notare un aumento di conversione all'aumentare del tempo, ma è da evidenziare la velocità con cui procede la reazione tra 4 e 6 ore e tra 6 e 17.

Nel primo tratto, 4-6 ore, la pendenza è maggiore dopodichè cala, questo suggerisce che aumentare il tempo di reazione ha influenza solo fino ad un certo tempo dopo il quale la conversione aumenta ma molto più lentamente.

Per quanto riguarda le rese si può notare una diminuzione, abbastanza lenta, dell'intermedio DFF ed un conseguente aumento di FFCA e di FDCA.

Al contrario guardando i dati in termini di selettività (figura 4-27) si nota un calo all'aumentare del tempo dei due intermedi, più pronunciato per la DFF che per l'HMFCa, e un aumento di FFCA ed FDCA, che dimostra come questi ultimi siano prodotti consecutivi.

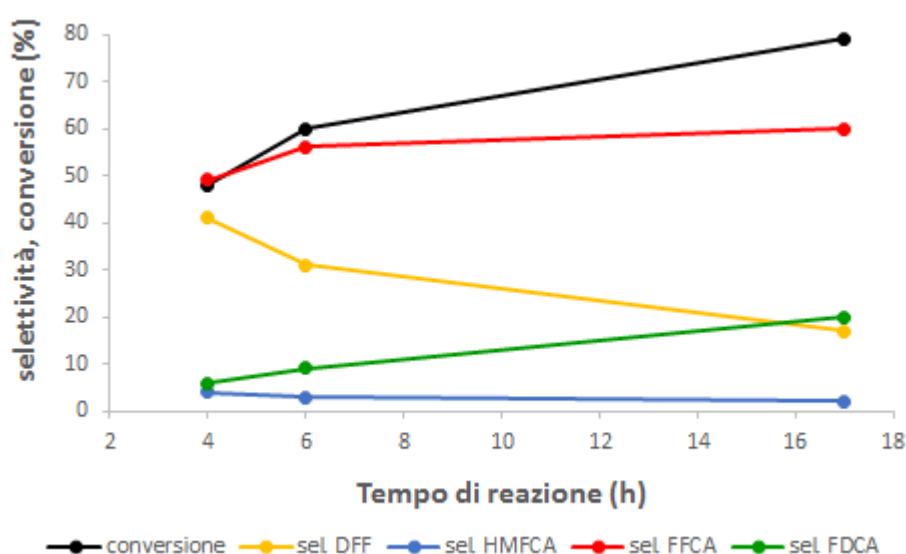


Figura 4-27: Selettività e conversione in funzione del tempo di reazione per il catalizzatore trattato in N₂. Condizioni di reazione: 10 bar di O₂, 110 °C, HMF : Metallo totale=50.

4.3.4 Studio sull'influenza del PH dell'ambiente di reazione

I risultati discussi finora sono stati ottenuti in assenza di base, di seguito si è voluto indagare anche questo effetto, poiché durante lo studio di altri sistemi, riportati in letteratura Pd-TiO₂, Pd-Au-TiO₂⁸, è risultato un aumento nella conversione di HMF e nella resa di FDCA in un ambiente a PH fra 8-11.

In particolare, per decidere la quantità di base da aggiungere al sistema si è fatto riferimento ad uno studio in cui è stato mostrato l'andamento di conversione e rese al variare del rapporto molare NaOH/ HMF utilizzando un catalizzatore a base di Pd-TiO₂.

L'informazione fornita da questo sistema è che al di sopra di 2 equivalenti di soda non si ha più alcun significativo effetto sulla resa di HMFCa e solo un lieve effetto sulla produzione di FDCA.

Dunque si è confrontata l'attività catalitica di 2-Pt₁Sn₁-10H₂ trattato in idrogeno, con e senza base, utilizzando le stesse condizioni di reazione di questo lavoro, (tabella 4-9).

campione	Condizioni di reazione	conversione	C-LOSS	Resa DFF	Resa HMFCA	Resa FFCA	Resa FDCA
2-Pt ₁ Sn ₁ -10H ₂ base	10 bar 70°C 4h 2 eq. NaOH	68	42	0	21	7	2
2-Pt ₁ Sn ₁ -10H ₂	10 bar 70°C 4h	17	5	6	2	4	0

Tabella 4-9: Risultati ottenuti in presenza ed in assenza di NaOH per il catalizzatore 2-Pt₁Sn₁-10H₂.

I dati mostrano che in presenza di base la conversione aumenta ma solo una piccola parte dell'HMF convertita porta ai composti di interesse mentre la maggior parte del reagente è in realtà degradato a sottoprodotti, macromolecole simili ad umine caratterizzate dalla presenza di doppi legami coniugati.

Queste molecole, come si può vedere dalla figura 4-28, costituiscono il c-loss mostrato a fianco della conversione per mettere in evidenza l'alta formazione di sottoprodotti.

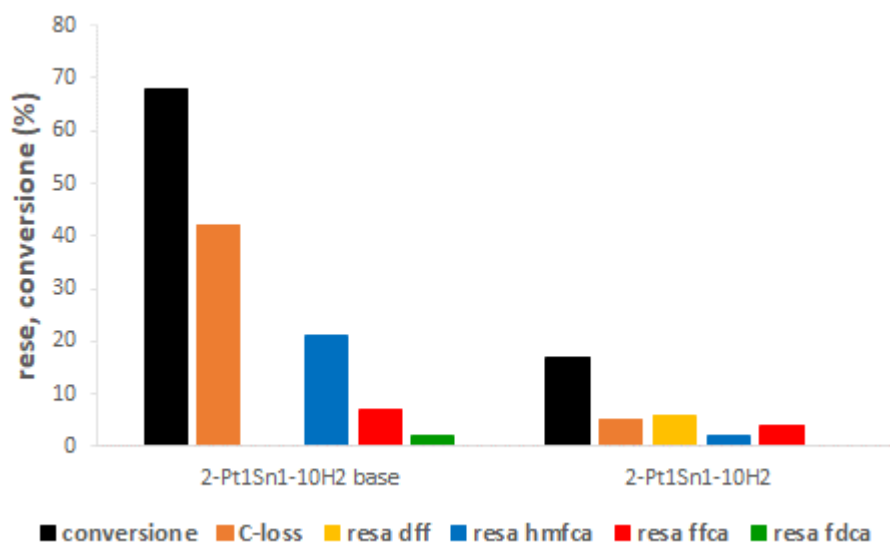


Figura 4-28: Conversione e rese, in presenza e assenza di base, del catalizzatore trattato in H₂. Condizioni di reazione: 10 bar di O₂, 4h, HMF: Metallo totale=50.

Dalla figura si può anche dedurre che in presenza di base cambia il meccanismo di reazione, l'HMF viene ossidata ad HMFCa e non si assiste alla formazione di DFF, inoltre con la base risulta favorita anche la reazione che da FFCA porta all'FDCA.

A questo punto del lavoro si è voluto confrontare, nella migliore temperatura di esercizio, quale fosse l'effetto della base sui campioni risultati più attivi (tabella 4-10).

campione	Condizioni di reazione	Conversione	C-loss	Resa DFF	Resa HMFCa	Resa FFCA	Resa FDCA
2-Pt ₁ Sn ₁ -N ₂	10 bar 110°C 6h	61	8	16	2	30	5
2-Pt ₁ Sn ₁ -N ₂ base	10 bar 110°C 6h 2 eq. NaOH	96	46	0	10	37	3
2-Pt ₁ Sn ₁ -10H ₂	10 bar 110°C 6h	58	7	13	2	29	7
2-Pt ₁ Sn ₁ -10H ₂ base	10 bar 110°C 6h 2 eq. NaOH	92	62	0	12	16	2

Tabella 4-10: Risultati catalitici ottenuti utilizzando il catalizzatore equimolare trattato in idrogeno ed il trattato in azoto, con e senza base.

L'andamento dei risultati conferma anche in queste condizioni l'aumento della conversione in presenza di base, ma osservando in parallelo il bilancio al carbonio (figura 4-29), si vede che la maggior parte del reagente ha formato sottoprodotti.

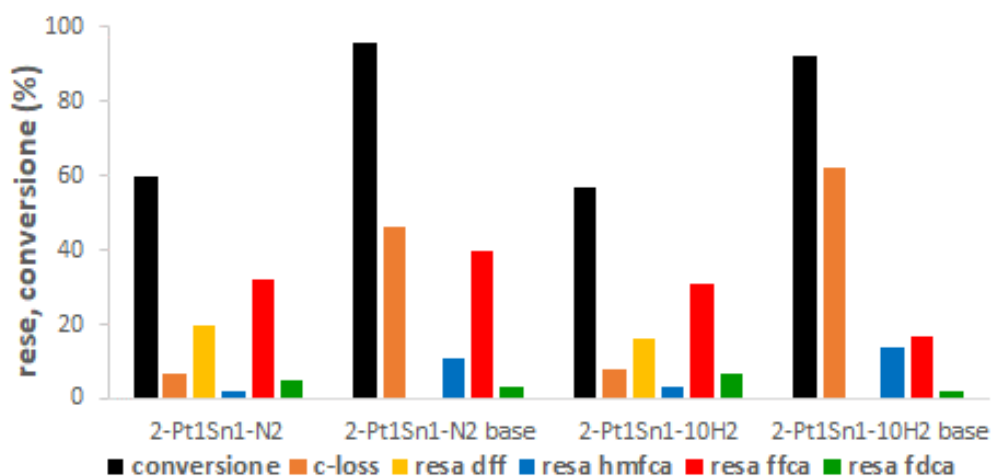


Figura 4-29: Rese e conversione del Pt₁Sn₁ trattato in azoto e trattato in idrogeno, sia in assenza che in presenza di NaOH. Condizioni di reazione: 10 bar di O₂, 6h, HMF : Metallo totale=50.

Dall'immagine si nota che i due campioni mostrano un'attività catalitica pressoché identica in assenza di base mentre a seguito dell'aggiunta si assiste ad una variazione del bilancio al carbonio e della resa in FFCA. In particolare nel caso del trattato in azoto, con base, l'FFCA aumenta, nel caso del trattato in idrogeno l'FFCA cala e il carbon loss aumenta più che per l'altro campione.

A causa dell'eccessiva formazione di sottoprodotti si è ripetuta la prova usando due equivalenti di una base più blanda, Na_2CO_3 (tabella 4-11 e figura 4-30)

campione	Condizioni di reazione	conversione	C-loss	Resa DFF	Resa HMFCa	Resa FFCA	Resa FDCA
2-Pt ₁ Sn ₁ -N ₂	10 bar 110°C 6h 2 eq. NaOH	96	46	0	10	37	3
2-Pt ₁ Sn ₁ -N ₂	10 bar 110°C 6h 2 eq. Na ₂ CO ₃	95	55	0	9	27	4

Tabella 4-11: Risultati ottenuti variando la tipologia di base per il catalizzatore 2-Pt₁Sn₁-N₂.

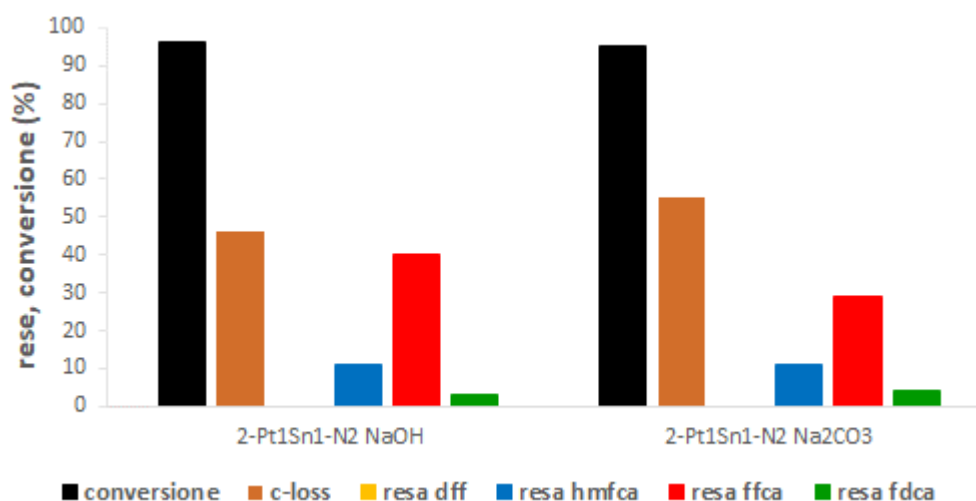


Figura 4-30: Effetto della variazione di base, NaOH e Na₂CO₃, sulla conversione e sulle rese utilizzando il catalizzatore 2-Pt₁Sn₁-N₂. Condizioni di reazione: 10 bar O₂, 110°C, 6h. Rapporto HMF: Metallo totale=50, rapporto HMF:base 1:2.

Dal grafico si può notare che anche variando la forza basica la formazione di sottoprodotti è eccessiva, quindi data la notevole perdita in selettività, nonostante l'aumento di conversione e rese si è deciso di non usare più la base con questi sistemi.

4.3.5 Influenza del fosforo nel sistema

Nella prima parte del lavoro si è sintetizzato il cluster bimetallico, $[\text{PPh}_4]_4[\text{Pt}_6(\text{CO})_6(\text{SnCl}_2)_2(\text{SnCl}_3)_4]$, e sulla base degli studi effettuati su questo composto sono state individuate le migliori condizioni di reazione ed il trattamento termico.

In seguito sono stati sintetizzati e testati in catalisi due cluster monometallici, il $[\text{NEt}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$ e $[\text{PPh}_4]_2[\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$, punto di partenza per l'ottenimento di due sistemi impregnati a base di solo platino che differiscono solo nel controcatone (tabella 4-12 e figura 4-31).

campione	Condizioni di reazione	conversione	Resa DFF	Resa HMFCA	Resa FFCA	Resa FDCA
2-Pt-P-H ₂	10 bar 110°C 6h	63	17	2	34	9
2-Pt-N-H ₂	10 bar 110°C 6h	39	18	2	16	3

Tabella 4-12: Risultati catalitici ottenuti variando il controcatone del cluster monometallico.

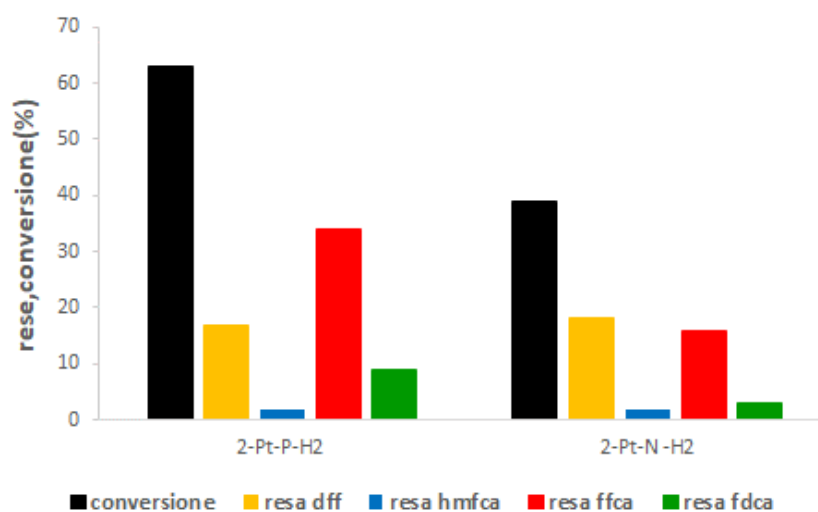


Figura 4-31: effetto della variazione del controcatone sulla conversione e sulle rese. Condizioni di reazione: 10 bar O₂, 110°C, 6h.

Dall'immagine si può notare che il sistema contenente fosforo è più efficiente, infatti porta a maggiore conversione e maggiori rese.

Tuttavia questo confronto è stato effettuato fra due catalizzatori contenenti l'uno il fosforo l'altro l'azoto, per cui la ragione alla base delle differenze dei risultati catalitici

potrebbe essere dettata da altre cause e non necessariamente dalla presenza del fosforo. Per questo motivo si è deciso di sintetizzare un nuovo sistema standard 2-Pt₁Sn₁ inserendo il fosforo in maniera da rispettare i rapporti presenti nel cluster così da poter ottenere un confronto più accurato sia per lo studio del ruolo del fosforo, effettuando il confronto in assenza e presenza di fosforo, sia per poter poi successivamente continuare a confrontare questi sistemi standard con quelli ottenuti da cluster (tabella 4-13 e figura 4-32).

campione	Condizioni di reazione	conversione	Resa DFF	Resa HMFCa	Resa FFCA	Resa FDCA
2-Pt ₁ Sn ₁ std-H ₂	10 bar 110°C 6h	43	13	4	23	3
2-Pt ₁ Sn ₁ std-P-H ₂	10 bar 110°C 6h	49	23	2	21	3
2-Pt ₁ Sn ₁ -H ₂	10 bar 110°C 6h	68	14	2	39	13

Tabella 4-13: Risultati catalitici ottenuti per catalizzatori con e senza fosforo

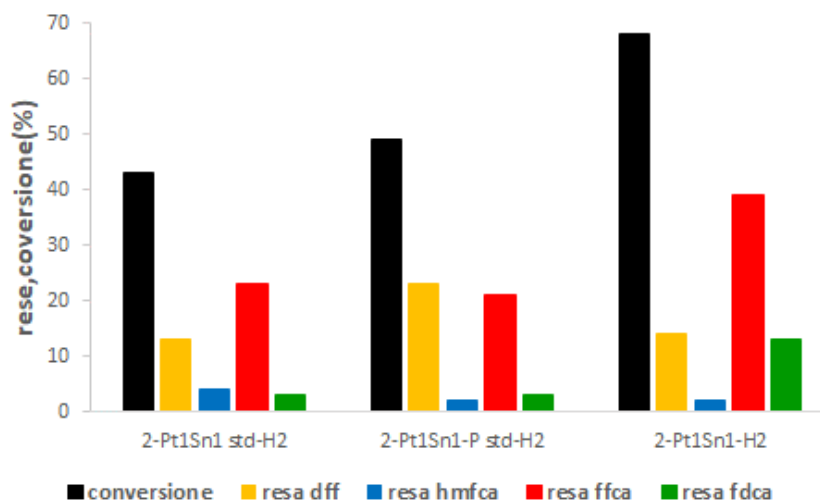


Figura 4-32: effetto del fosforo sulla conversione e sulle rese. Condizioni di reazione: 10 bar O₂, 110°C, 6h.

I risultati catalitici mostrano che l'aggiunta di fosforo al sistema ha effettivamente un'influenza positiva, in particolare in termini di resa della DFF, intermedio da cui

sembra passare la reazione di ossidazione dell'HMF. Difatti anche in questo caso come in tutti i precedenti (in assenza di base), l'HMFCA non varia. Eccetto che per la DFF tutti gli altri valori non sembrano influenzati dall'aggiunta di fosforo al sistema.

Confrontando il migliore dei sistemi standard con il catalizzatore ottenuto da cluster si nota che il metodo di sintesi ha un inequivocabile influenza sulle prestazioni catalitiche. Difatti la conversione sale del 20% e le rese di FFCA ed FDCA aumentano in maniera significativa.

Tuttavia non è possibile spiegare quale tipo di interazione il fosforo abbia con i metalli presenti nel catalizzatore dato che il fosforo è presente in piccole quantità sul sistema.

4.3.6 Influenza della composizione delle particelle sull'attività catalitica

A questo punto del lavoro si è deciso di sintetizzare altri sistemi, monometallici e bimetallici, sia a partire da cluster sia da sali metallici con l'obiettivo di capire il ruolo dello stagno nel sistema e le differenze indotte dal precursore delle nanoparticelle metalliche sull'attività catalitica (tabella 4-14).

campione	Condizioni di reazione	conversione	Resa DFF	Resa HMFCA	Resa FFCA	Resa FDCA
2-Pt-P-H ₂	10 bar 110°C 6h	63	18	2	34	9
2-Pt std-H ₂	10 bar 110°C 6h	36	17	1	16	2
2-Pt ₂ Sn ₁ -H ₂	10 bar 110°C 6h	44	15	2	21	6
2-Pt ₂ Sn ₁ std-H ₂	10 bar 110°C 6h	22	13	2	6	1
2-Pt _{1.5} Sn ₁ -H ₂	10 bar 110°C 6h	44	14	4	23	4
2-Pt ₁ Sn ₁ -H ₂	10 bar 110°C 6h	68	14	2	39	13
2-Pt ₁ Sn ₁ std-H ₂	10 bar 110°C 6h	43	13	4	23	3

Tabella 4-14: Risultati ottenuti variando il precursore e la composizione.

Dai dati si può notare che i sistemi che restituiscono i migliori dati catalitici sono quelli ottenuti a partire dai cluster carbonilici sia in termini di rese che di conversione; in particolare aumentano significativamente le rese di FFCA ed FDCA passando da sistemi ottenuti da soluzioni di sali inorganici a cluster carbonilici.

La spiegazione potrebbe risiedere nelle loro dimensioni e proprietà che si interpongono fra quelle del metallo allo stato massivo e il singolo ione metallico.

Inoltre è possibile un migliore controllo della composizione intermetallica delle particelle utilizzando, come precursori, composti che già contengono entrambi i metalli, come i cluster eterometallici.

Il confronto fra tutti i sistemi testati in catalisi, oltre a dimostrare la migliore attività catalitica a partire da cluster, ha permesso anche una maggiore comprensione del ruolo dello stagno (figura 4-34).

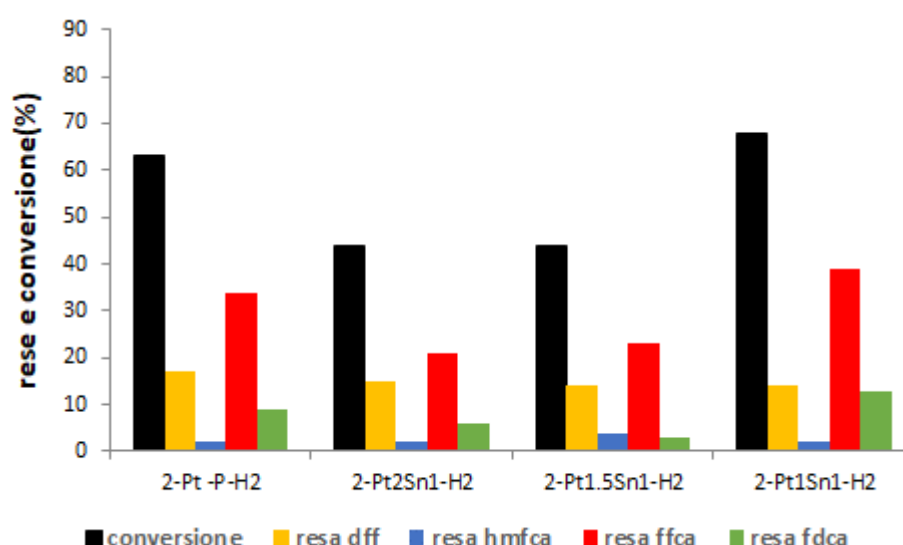


Figura 4-33: Conversione e rese utilizzando catalizzatori di diversa composizione e trattati in H₂. Condizioni di reazione: 10 bar di O₂, 6h, HMF: Metallo totale=50.

L'immagine mostra come al variare del rapporto molare dei metalli vari l'attività catalitica. In particolare si può notare che i dati migliori si ottengono usando il sistema equimolare, mentre all'aumentare del contenuto di platino si nota un calo in tutte le rese e nella conversione.

Il sistema a base di solo platino mostra dati migliori di quello a più alto contenuto di platino ma inferiori al sistema equimolare.

Questo conferma quanto detto in precedenza, ovvero che le dimensioni delle particelle dei campioni bimetallici non sembrano influenzare l'attività catalitica.

Infatti il sistema più attivo ($2\text{-Pt}_1\text{Sn}_1\text{-H}_2$) è caratterizzato da particelle con le maggiori dimensioni.

4.3.7 Caratterizzazione dei catalizzatori scaricati

Il campione monometallico a base di platino ottenuto al termine della reazione si presenta molto cambiato rispetto al fresco; sono infatti evidenti fenomeni di sintering sia dalle immagini sia dall'analisi statistica che mostra l'andamento della frequenza percentuale in funzione delle dimensioni.

Il catalizzatore 2-Pt-P-H_2 , caratterizzato da particelle con diametro medio pari a 2 nm, mostra la presenza di particelle con diametro medio maggiore dopo reazione (5nm circa). (figura 4-35).

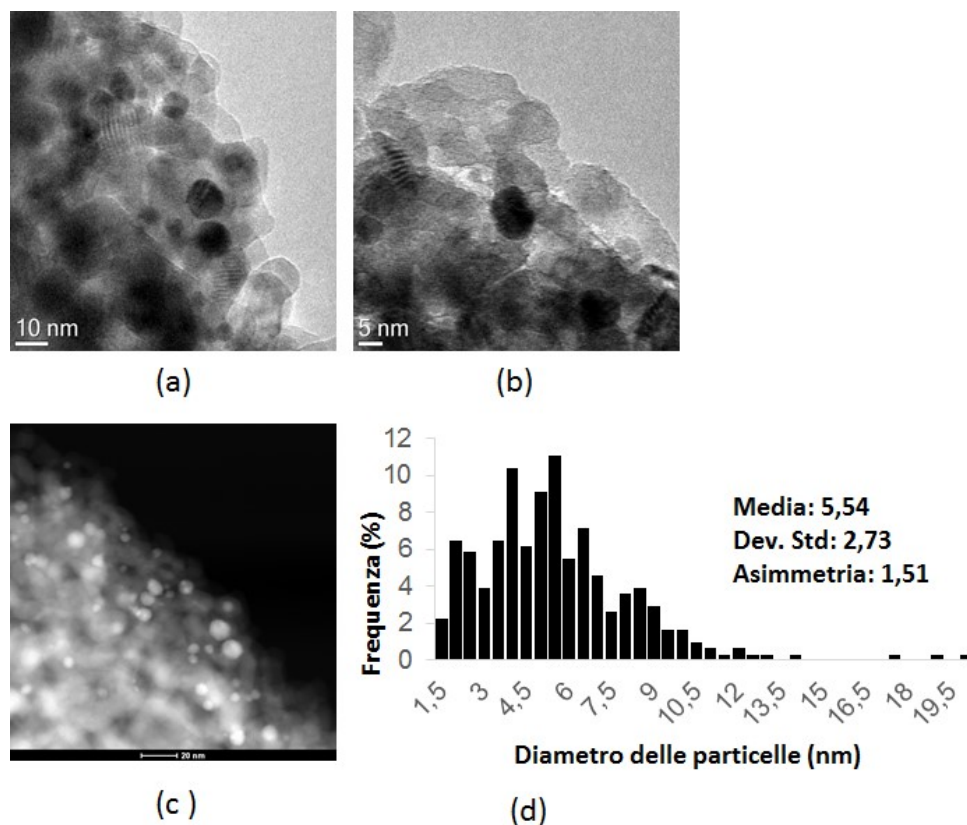


Figura 4-34: a) e b) Immagini TEM del campione 2-Pt-P-H_2 c) immagine STEM d) distribuzione delle particelle.

Al contrario, il campione equimolare recuperato al termine della reazione mostra un andamento simile al catalizzatore fresco. Infatti confrontando queste immagini TEM con quelle precedentemente ottenute per il catalizzatore fresco si può notare che non si è verificato nessun fenomeno di sintering. La dimensione media delle particelle si aggira infatti a valori di circa 2 nm per entrambi i campioni considerati. Questo risultato sembrerebbe affermare la capacità dello stagno come stabilizzante di questi sistemi (figura 4-36).

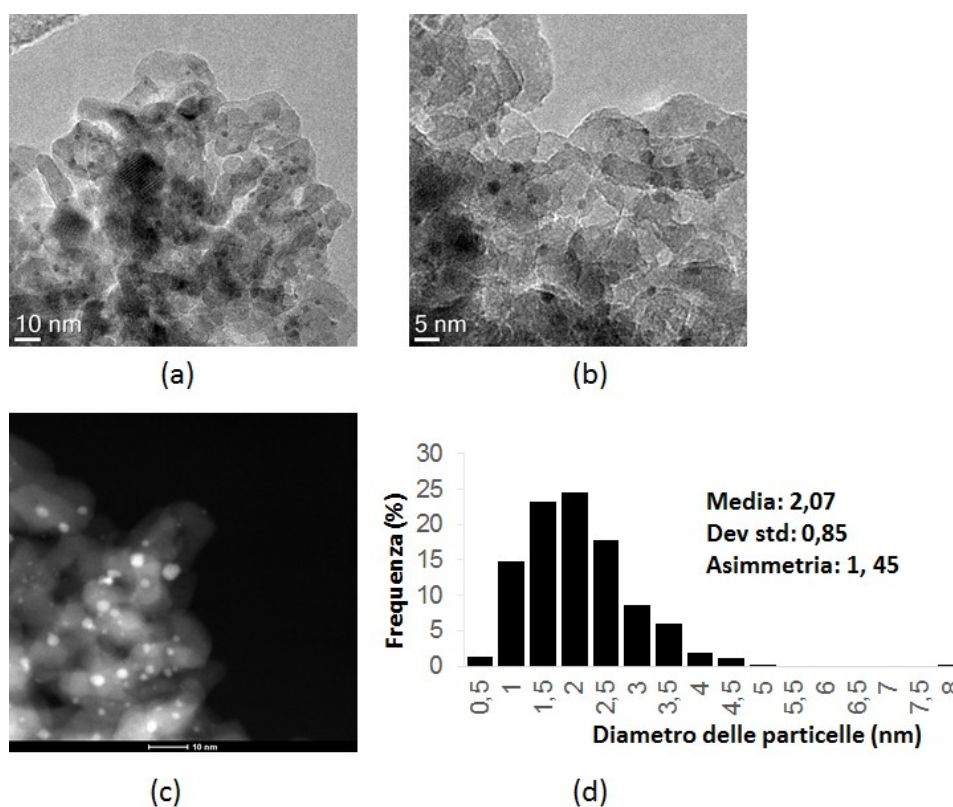


Figura 4-35: a) e b) Immagini TEM del campione 2-Pt₁Sn₁-H₂ c) immagine STEM d) distribuzione delle particelle.

4.3.8 Studio sulla stabilità del catalizzatore

Per verificare la stabilità del catalizzatore 2-Pt₁Sn₁-H₂ nelle condizioni di reazione, sono stati effettuati diversi studi di riutilizzo, recuperando il catalizzatore per centrifugazione ed essiccamento a 120°C e caricandolo nuovamente in autoclave (figura 4-37).

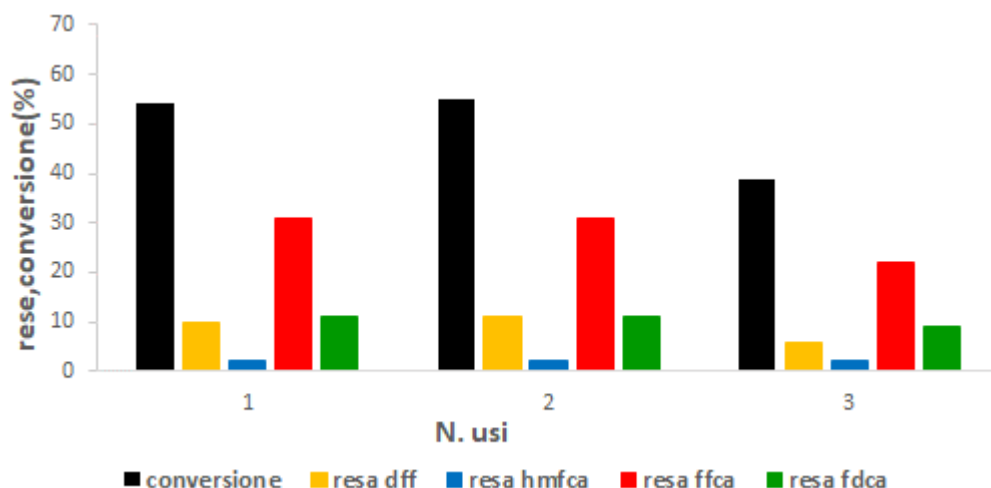


Figura 4-36: Studio di stabilità per la reazione di ossidazione del HMF con il catalizzatore 2-Pt₁Sn₁-H₂. Condizioni di reazione 110 °C, 6h, 10 bar di O₂, HMF/metallo totale: 50/1.

Come è possibile constatare dall'immagine i primi due riusi presentano valori pressoché equivalenti sia in termini di conversione che di resa, valori oltretutto non troppo differenti da quelli ottenuti utilizzando il catalizzatore fresco.

Questo risultato non è sorprendente se confrontato con la caratterizzazione TEM effettuata sullo scaricato, difatti le immagini TEM avevano confermato la presenza di dimensioni nanoparticellari confrontabili fra il catalizzatore fresco e lo scaricato di reazione e l'assenza di fenomeni di sintering.

Al contrario nel terzo riuso si inizia a riscontrare un lieve calo nella conversione e un rallentamento nella reazione che da HMF va a DFF e nella reazione che da DFF va a FFCA, mentre il valore dell'HMFCa si mantiene costante e quello di FDCA diminuisce solo leggermente.

A seguito di questo risultato si può affermare che le condizioni di reazione non influenzino in maniera significativa le prestazioni catalitiche poiché solo al terzo riuso iniziano a manifestarsi fenomeni che comportano il rallentamento della reazione e conseguente calo di resa e conversione.

- 1 S. Albonetti, R. Bonelli, J. Epoupa Mengou, C. Femoni, C. Tiezzo, S. Zacchini, F. Trifirò, *Catal. Today* 2008, 137, 483-488.
- 2 R. Bonelli, C. Lucarelli, T. Pasini, L. F. Liotta, S. Zacchini, S. Albonetti, *Appl. Catal. A* 2011, 400, 54-60.
- 3 X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen, *Journal of Molecular Catalysis A*: 2005, 235, 122-129.
- 4 N. Nava, P. Del Angel, J. Salmones, E. Baggio-Saitovitch, P. Santiago, *Applied Surface Science*, 2007, 253, 9215-9220.
- 5 S. Albonetti, T. Pasini, A. Lolli, B. Blosi, M. Piccinini; N. Dimitratos, J. A. LopezSanchez, D. J. Morgan, A. F. Carley; G. J. Hutchings.; F. Cavani, *Catal. Today* 2012, 195, 120.
- 6 A. Lolli "Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l'ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale" Tesi di Laurea Magistrale A.A. 2010-2011, Università di Bologna.
- 7 L. Minelli, "Ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale con catalizzatori Au/Cu supportati su CeO₂" Tesi di Laurea Magistrale A.A. 2011-2012, Università di Bologna.
- 8 L. Utili, "Ossidazione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale con sistemi Pd/Au supportati su TiO₂", Tesi di laurea Magistrale A.A. 2012-2013, Università di Bologna.

CONCLUSIONI

Nel corso di questo lavoro di tesi, catalizzatori Pt e Pt-Sn supportati su TiO_2 sono stati preparati usando come precursori cluster carbonilici e sali inorganici, per lo studio della reazione di ossidazione dell'HMF in fase liquida.

Per via del maggiore controllo che è possibile ottenere dalla metodologia che passa dalla sintesi dei cluster carbonilici, maggiore rilevanza è stata data allo studio di questi composti sia in termini di caratterizzazione dei materiali che di esecuzione dei test catalitici.

Nella prima parte del lavoro si sono sintetizzati il Pt/Sn- TiO_2 per wetness impregnation del sale del cluster bimetallico $[\text{PPh}_4]_4[\text{Pt}_6(\text{CO})_6(\text{SnCl}_2)_2(\text{SnCl}_3)_4]$ e il Pt- TiO_2 con la stessa metodologia, ma impiegando il sale del cluster omometallico, $[\text{PPh}_4] [\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}]$. In questo stadio è stata data particolare rilevanza alla verifica dell'interazione cluster-ossido, utilizzando come tecnica di caratterizzazione la spettroscopia IR.

Al termine del processo di impregnazione e di un pretrattamento all'aria per 2h, particolare attenzione è stata rivolta all'ottimizzazione dell'atmosfera di trattamento termico per ottenere, oltre ad una ottimale dispersione dei metalli, la formazione di specie con buone proprietà catalitiche.

A questo punto il lavoro si è svolto sostanzialmente su due fronti:

- La caratterizzazione di sistemi controllati per indagare la correlazione proprietà-prestazioni
- L' esecuzione di test catalitici per verificare le differenze indotte dal precursore delle nanoparticelle metalliche sull'attività catalitica.

I catalizzatori preparati da cluster carbonilici sono stati caratterizzati conducendo analisi mediante tecniche di spettroscopia infrarossa (IR), studi di microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e prove di riduzione in programmata di temperatura (TPR).

Dalla spettroscopia è stato possibile constatare l'efficienza delle condizioni utilizzate per la decomposizione del cluster, mentre dalla caratterizzazione TEM è emerso che il metodo sintetico scelto per la preparazione dei materiali supportati ha permesso in tutti i casi l'ottenimento di nanoparticelle disperse sull'ossido molto piccole, con diametro che varia in un range da 1 a 2 nm.

Le prove di riduzione in programmata di temperatura (TPR) hanno dimostrato che la diversa atmosfera di trattamento ha effettivi risvolti su quelle che sono le specie formatosi sulla superficie del catalizzatore. In particolare ha permesso di distinguere specie diverse sul catalizzatore quando trattato in condizioni ossidanti e quando trattato in condizioni riducenti.

Sebbene queste prove non abbiano fornito una risposta univoca su quali fossero esattamente le fasi, hanno comunque confermato che le specie presenti sul catalizzatore al termine della sua sintesi sono in uno stato di ossidazione diverso rispetto a quello del precursore di partenza.

Le informazioni ottenute dalla caratterizzazione insieme ai test catalitici sono state elaborate per dare una risposta ad alcuni degli aspetti maggiormente indagati in questo lavoro, ovvero:

- Le differenze fra il sistema omometallico e bimetallico
- Il ruolo dello stagno
- Il ruolo dell'atmosfera gassosa durante il trattamento termico
- Le differenze nelle prestazioni catalitiche dei sistemi ottenuti da cluster rispetto ai sistemi tradizionali

Dai test catalitici è emersa una maggiore attività e stabilità delle nanoparticelle bimetalliche rispetto alla controparte monometallica.

La maggiore attività, sulla base della caratterizzazione XRD, è stata imputata alla formazione delle leghe Pt_1Sn_1 e Pt_3Sn_1 , mentre la maggiore stabilità è stata attribuita alla presenza dello stagno.

A questo proposito la caratterizzazione TEM sugli scaricati di reazione ha dimostrato il sintering del platino in assenza di stagno, nelle condizioni di reazione utilizzate. Inoltre il TEM ha anche lasciato presupporre la formazione di un film di stagno ossido, che in altri studi ha dimostrato di stabilizzare il Pt. Tuttavia ancora non è chiaro se effettivamente si formano specie SnO_x , poiché le prove TPR sembrerebbero a favore della loro formazione, ma durante l'analisi XRD non si sono osservati i riflessi dello SnO .

A questo proposito è da precisare che l'XRD non ci permette comunque di escludere completamente la presenza di composti di stagno, in quanto gli ossidi formati potrebbero

avere forma amorfa oppure potrebbero essere troppo poco concentrati o molto dispersi per essere rilevati.

Per quanto concerne i test catalitici condotti sui catalizzatori trattati in diversa atmosfera gassosa, questi hanno sostanzialmente rivelato la maggiore attività dei catalizzatori trattati in condizioni riducenti rispetto a quelli trattati in condizioni ossidanti. Questo non è sorprendente se si pensa che metalli in stato di ossidazione zero, in linea di massima risultano più efficaci nell'attivazione molecolare rispetto ai corrispettivi ossidati.

Infine questi sistemi sono stati confrontati con quelli ottenuti da incipient wetness impregnation dei sali metallici precursori.

Tutti i test catalitici condotti a riguardo hanno confermato la maggiore attività dei sistemi ottenuti da cluster carbonilici. Questo risultato è probabilmente da attribuirsi alla copresenza di entrambi i metalli nel cluster fin dalla sua sintesi, infatti seppure i due metalli siano stati inseriti nei sistemi standard per coimpregnazione, questa metodologia non è in grado di garantire la stessa interazione ottenibile dalla sintesi di un cluster carbonilico.

D'altra parte l'intima interazione dei due metalli è un aspetto fondamentale dal punto di vista catalitico, perché assieme alle dimensioni delle particelle, alla loro dispersione e interazione con il supporto, è uno dei fattori che influenzano maggiormente le prestazioni di un catalizzatore.